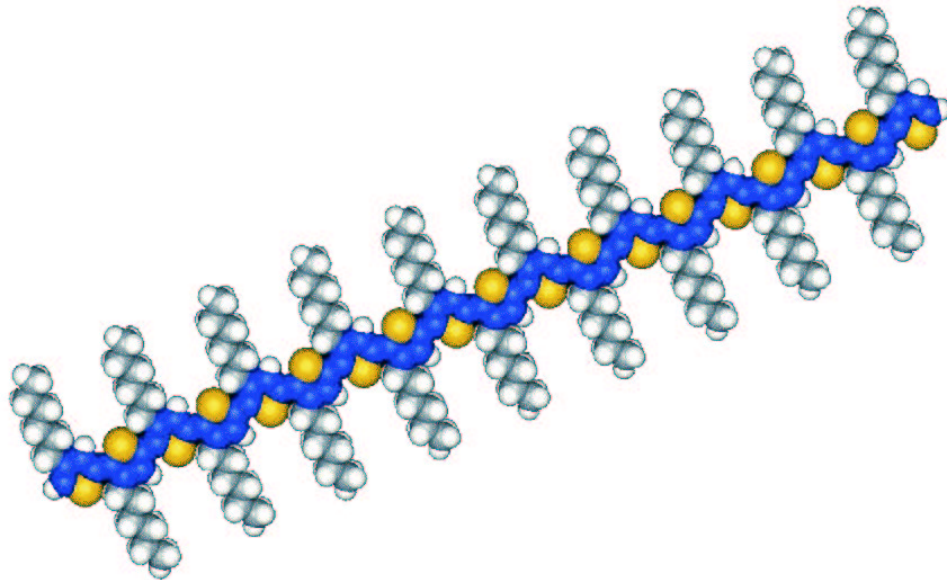


Stabilität und Lebensdauer polymerer Transistoren und integrierter Schaltungen



Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Univ. Jürgen Ficker
aus Schwäbisch Gmünd

Darmstadt 2004

D17

Tag der Einreichung:	02. 03. 2004
Tag der mündlichen Prüfung:	06. 07. 2004
Erstgutachter:	Prof. Dr. Heinz von Seggern
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Matthias Rehahn

Für meinen Vater

Kurzfassung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war eine allgemein geringe Stabilität von organischen Halbleitermaterialien, aus denen eine organische Elektronik aufgebaut werden kann. Fokussiert auf polymere organische Halbleiter ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der Stabilität und Lebensdauer von Polymerelektronikbauteilen, wobei im Besonderen der Feldeffekttransistor betrachtet wird.

Die Polymerelektronikbauteile werden dafür in einem speziellen Dünnschichtprozess hergestellt. Als Substrat dient eine Folie aus Polyethylenterephthalat, auf die die Elektroden Drain und Source aus Gold aufgebracht werden. Dieses wird mit den funktionellen Schichten des polymeren Halbleiters Polythiophen, sowie des polymeren Isolators durch *Spincoating* beschichtet. Die letzte Schicht bildet dabei die ebenfalls aus Gold gefertigte Gate-Elektrode, die durch keine weitere Schicht verkapselt ist.

Durch eine Optimierung der polymerelektronischen Bauteile zeigt sich bereits in Messungen unter normalen Umgebungsbedingungen eine unerwartet hohe Stabilität. So kann z.B. nach einem Jahr der Lagerung keine Alterung der Bauteile beobachtet werden. Ebenfalls hohe Stabilität zeigen die Bauteile während des Betriebs, wobei selbst nach 1000 Stunden keine erkennbare Ermüdung festzustellen ist.

Erst bei weit über normaler Belastung treten in den Messungen verschiedene Alterungs- und Ermüdungseffekte auf. Bei hohen Spannungen ist mit seiner Durchbruchfeldstärke der Isolator als schwächste Schicht identifiziert. Bei Bestrahlung mit intensivem Licht ist parallel zu einem Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit eine deutliche Fotobleichung der Halbleiterschicht in UV-Vis-Spektren zu beobachten. Dieses ist durch IR-Spektren auf eine Konjugationszerstörung im Halbleiter zurückzuführen. In Tieftemperaturversuchen zeigen Transistoren für den Halbleiter Polythiophen den Leitungsmechanismus des Hoppings. Bei sehr hohen Temperaturen werden die Bauteile über das Isolatormaterial zerstört, wobei sich die dazugehörige Temperatur in DSC-Messungen mit der Glasübergangstemperatur erklären lässt. Ein weiterer Alterungseffekt durch erhöhte Temperaturen findet am Übergang von Halbleiter zu Isolator statt. Der als temperaturaktiviert identifizierte Degradationsprozess führt dabei zur Verminderung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Kein zusätzlicher Alterungseffekt kann hingegen durch die Einwirkung hoher Luftfeuchtigkeit auf die ungeschützten Bauteile festgestellt werden, obwohl die Feuchtigkeit alle Schichten durchsetzt. Erst der Betrieb der Bauteile unter feuchten Bedingungen führt zu ihrer Zerstörung durch die Ionenleitung des Wassers.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen für die Polymerelektronik eine hohe Stabilität und lange Lebensdauer. Damit ist es nun möglich elektronische Schaltungen aus organischen Materialien herzustellen, die eine Chance auf eine praktische Anwendung haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
1.1	Elektronische Bauteile aus organischen Materialien	9
1.2	Die Polymerelektronik	10
1.3	Stabilität organischer Elektronik	11
2	Grundlagen der Polymerelektronik	13
2.1	Herstellung der Polymerelektronik	13
2.1.1	Dünnschichtaufbau der Polymerelektronikbauteile	14
2.2	Funktionelle Polymere	15
2.2.1	Halbleiter	15
2.2.2	Elektroden	18
2.2.3	Isolator	19
2.2.4	Substrat	21
2.3	Arbeitsweise und Kenndaten elektrischer Bauelemente	22
2.3.1	Feldeffekttransistor	22
2.3.2	Einfache integrierte Schaltungen	29
3	Messbedingungen und Messaufbauten	35
3.1	Messbedingungen zur Stabilitätsbestimmung	35
3.1.1	Versuche unter Umgebungsbedingungen	36
3.1.2	Hohe Betriebsspannung	36
3.1.3	Lichteinwirkung	37
3.1.4	Temperatureinwirkung	37
3.1.5	Einwirkung von Feuchte	38
3.2	Messaufbauten zur Stabilitätsbestimmung	38
3.2.1	Spitzenmessplätze	39
3.2.2	Sonnensimulator	40
3.2.3	Temperaturmessplatz	40
3.2.4	Umweltsimulationskammern	41

4	Ergebnisse	43
4.1	Verhalten der Bauteile unter Umgebungsbedingungen	43
4.1.1	Streuung in der Herstellung	43
4.1.2	Untersuchungen zur Alterung	46
4.1.3	Untersuchungen zur Ermüdung	48
4.1.4	Stabilitätsprobleme bei Silizium-Organik-FETs	51
4.2	Degradation durch hohe Spannungen	53
4.3	Degradation durch Lichteinstrahlung	55
4.3.1	Grundsätzliches Verhalten der Transistoren unter Lichteinstrahlung	55
4.3.2	Auswirkungen starker Lichteinstrahlung auf den Halbleiter	56
4.4	Degradation durch Temperatureinfluss	61
4.4.1	Verhalten der Transistoren bei geänderter Temperatur	61
4.4.2	Bauteilverhalten bei sehr hohen Temperaturen	62
4.4.3	Langsame Zerstörungseffekte bei erhöhten Temperaturen	65
4.5	Degradation durch Feuchte	73
4.5.1	Alterung in feuchtwarmer Atmosphäre	73
4.5.2	Zerstörung durch Wassereinwirkung	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	79
	Literaturverzeichnis	83

Kapitel 1

Einführung

Das heutige Leben ist sehr stark von der Verfügbarkeit und der Verwendung von Elektronikprodukten geprägt. Dabei sind die Grundlagen dieser Bauteile normalerweise anorganische Materialien wie z.B. Silizium. Seit mehreren Jahren zeichnet sich nun mit der organischen Elektronik eine zusätzliche Elektronikrichtung ab, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften zu völlig neuartigen Produkten führen kann.

1.1 Elektronische Bauteile aus organischen Materialien

Der Anstoß für diese neue Elektronik wurde 1977 durch die Entdeckung elektrisch leitfähiger Kunststoffe gelegt [1]. Aufgrund dieser und folgender Arbeiten, die im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden, ist es möglich, aus organischen Materialien Leiter und Halbleiter herzustellen. Die organischen Materialien, die dafür verwendet werden, zeichnen sich durch konjugierte Moleküle, also alternierende Abfolgen von Einfach- und Doppelbindungen aus.

Analog zur früheren Entwicklung der anorganischen Elektronik erobern nun die organischen Materialien die verschiedensten Teilbereiche der Elektronik. So gibt es bereits heute Displays aus organischen Leuchtdioden zu kaufen, die mit einer hohen Brillanz ihrer Farben aufwarten. Ein anderes Gebiet, welches sich noch in der Forschungsphase befindet, stellen die organischen Solarzellen dar. Aber auch bei Batterien wird an den kommerziellen Einsatz organischer Materialien gedacht.

Ein weiteres Teilgebiet der Elektronik, das die organischen Materialien in den Forschungslabors bereits erobert haben, sind integrierte Schaltungen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die Zusammenschaltung vieler Transistoren mit dem Zweck, elektronische Signale verarbeiten zu können. Als Grundelement wird hierfür der organische Feldeffekttransistor (OFET) verwendet, dessen Funktion bereits Mitte der 80er Jahre in Japan demonstriert werden konnte [2,3]. Dabei ist die wichtigste Schicht des OFETs der organische Halbleiter. Grundsätzlich lassen sich die organischen Halbleiter in zwei Gruppen aufteilen. Zum einen existieren kleine Moleküle (*small molecules*) und Oligomere, wie z.B. Pentacene und Oligothiophene, die für organische Halbleiter hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen. Derartige Materialien werden meist durch einen Prozess des Aufdampfens aufgebracht. Die andere Gruppe stellen die Polymere dar, wie z.B. Polythiophene, Polyfluorene und Polyphenylene, deren Ladungsträger meist

niedrigere Beweglichkeiten aufweisen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit bietet einen guten Anhaltspunkt für einen Vergleich der organischen Materialien mit klassischen Halbleitern, wie in Abbildung 1.1 gezeigt. Alle organischen Materialien erreichen dabei nicht die hohen Beweglichkeiten, wie sie von einkristallinem Silizium bekannt sind. Sie liegen eher im unteren Bereich von polykristallinem oder aber im Bereich von amorphem Silizium.

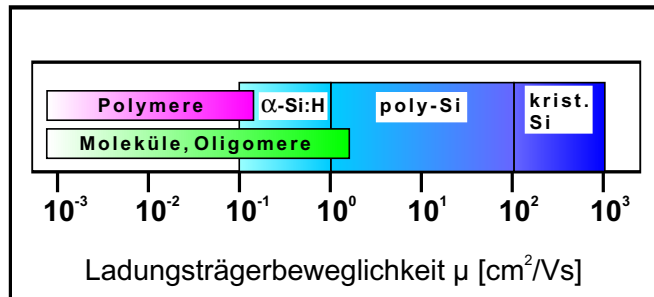


Abbildung 1.1: Vergleich von Ladungsträgerbeweglichkeiten verschiedener organischer und anorganischer Materialien.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ ermöglicht auch einen Vergleich zwischen elektronischen Schaltungen, da die Signalverarbeitungsgeschwindigkeit von ihr beeinflusst wird. Wird davon ausgegangen, dass die Verarbeitung von elektrischen Signalen von der Zeit abhängt, welche die Ladungsträger zur Zurücklegung des Weges L zwischen zwei Elektroden benötigen, kann mit der angelegten Spannung U_{DS} die maximale Schaltfrequenz f berechnet werden [4]:

$$f = \frac{\mu U_{DS}}{2\pi L^2} \quad (1.1)$$

Es zeigt sich, dass für das Erreichen von schnellen Schaltungsvorgängen eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit wünschenswert ist. Allerdings geht in Gleichung 1.1 der Abstand zwischen den Elektroden L quadratisch ein. Das heißt, dass durch die Herstellung kleinerer Strukturen im Besonderen die Schaltgeschwindigkeit erhöht werden kann.

1.2 Die Polymerelektronik

Der große Vorteil der organischen Elektronik liegt aber nicht in ihren elektrischen Eigenschaften. Vielmehr bietet sich durch die Verwendung von organischen Materialien eine weitaus einfachere Herstellungstechnik für Elektronik an. Vor allem Polymere stellen dabei eine Materialklasse dar, die sich dafür gut eignet. Aufgrund der Seitenketten lassen sich viele Polymere in eine gelöste Form bringen. Für die somit flüssigen Stoffe eröffnen sich damit ganz neue Arten der Verarbeitung, wie sie z.B. Druckprozesse bieten. Vergleicht man in Menge und Geschwindigkeit eine moderne Zeitungspresse mit den aufwendigen Herstellungsverfahren einer Fabrik für Mikrochips, so kann man sich vorstellen, dass im Bereich einer Massenfertigung Polymerelektronikbauteile weit preisgünstiger herzustellen sind als einkristalline Silizium-Bauteile. In Abbildung 1.2 ist dies qualitativ als Verhältnis der Produktionskosten

gegenüber der Leistungsfähigkeit dargestellt. Dabei beschreibt die Leistungsfähigkeit auch den Komplexitätsgrad von integrierten Schaltungen, der mit der jeweiligen Technik zu erreichen ist. Trotz einer eingeschränkteren Anwendung eröffnen sich mit der Polymerelektronik ganz neue Bereiche, in welchen die bisherige Elektronik als zu kostenintensiv gilt.

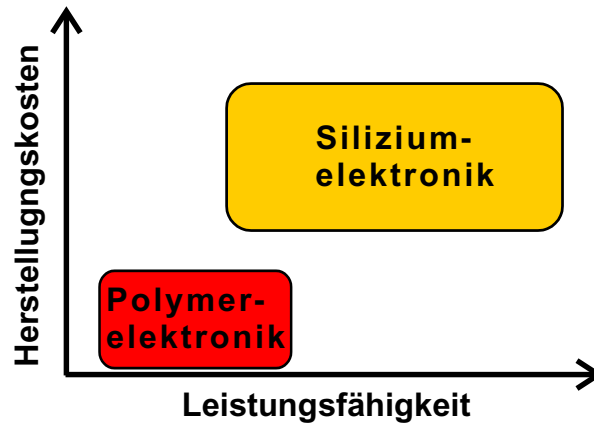


Abbildung 1.2: Schematischer Vergleich zwischen der Silizium- und der Polymerelektronik durch die Darstellung der Leistungsfähigkeit möglicher elektrischer Bauteile gegenüber ihren Herstellungskosten.

Für die konkrete Realisierung sind derzeit verschiedene Anwendungsgebiete denkbar. Als passive Empfänger/Sender-Einheit auf Konsumprodukten könnten sie den heutzutage üblichen Strichcode ersetzen. Dies wäre mit so genannten *Radio Frequency Identification Tags (RFID-Tags)* möglich, die auch als *Transponder* bekannt sind. Sie nehmen ihre Versorgungsenergie aus einem einstrahlenden elektromagnetischen Feld und geben ihre gespeicherte Information durch induktive Kopplung an den Sender zurück. Aber auch bei der Herstellung von preisgünstigen Displays, einfachen elektronischen Spielzeugen oder Sensoransteuerungen ist der Einsatz von Polymerelektronik vorstellbar.

Dass es grundsätzlich auch praktisch möglich ist, zeigen die Fortschritte der letzten Jahre auf diesem Gebiet. Nachdem die ersten polymeren Transistoren 1986 Beweglichkeiten von etwa $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zeigten [3], konnten mittlerweile vielfach wesentlich höhere Werte bis $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ¹ erzielt werden [5, 6]. Auch der weitere Schritt, die Umsetzung der polymeren Transistoren zu integrierten Schaltungen, konnte mehrfach mit Erfolg demonstriert werden [7–10]. Die dritte Herausforderung ist die kostengünstige Herstellung. Diese wird derzeit ebenfalls vielfach untersucht. So gelang es bereits im Labormaßstab, Polymere durch Druckverfahren aufzubringen und damit funktionierende organische Transistoren herzustellen [11–15].

1.3 Stabilität organischer Elektronik

Ein wichtiger Punkt in der Betrachtung der organischen Elektronik ist die Stabilität der verwendeten Materialien, besonders im Hinblick auf eine konkrete Anwendung, da hierfür eine hinreichende Lebens-

¹In der gesamten Arbeit werden Dezimalpunkte verwendet.

dauer der Materialien und der Bauteile garantiert werden muss. So zeigten zum Beginn dieser Arbeit die organischen Halbleitermaterialien, die für eine funktionierende organische Elektronik zur Verfügung standen, eine allgemein sehr geringe Stabilität und die Bauteile eine kurze Lebensdauer, besonders unter normalen Umgebungsbedingungen. Verschiedene Effekte werden dabei beobachtet, durch die eine elektrische Funktion von organischen Elektronikbauteilen beeinträchtigt wird. In der Literatur sind davon hauptsächlich zwei unterschiedliche Arten beschrieben. Zum einen wird beobachtet, dass es zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit im Halbleiter kommt. Diese wird vielfach auf eine unbeabsichtigte Dotierung des Halbleitermaterials durch den Einfluss von Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsluft zurückgeführt [16–24]. In einem Transistor wird damit die Möglichkeit des Ausschaltens beeinträchtigt. Zum anderen wird eine Verminderung der Leitfähigkeit des Halbleiters beschrieben. Dies wird z.B. mit einer durch Lichtbestrahlung aktivierten Zerstörung der konjugierten Systeme im Halbleiter erklärt [25–27]. Sehr viele der in der Literatur beschriebenen Versuche an organischen Halbleitern werden deshalb unter einer inerten Atmosphäre ausgeführt, wie sie z.B. eine Glovebox bietet. Nur in wenigen Arbeiten werden bisher stabilere polymere Halbleiter beschrieben, die auch an Umgebungsluft dauerhaft funktionieren [28–30].

Kapitel 2

Grundlagen der Polymerelektronik

In der Polymerelektronik werden im Unterschied zur klassischen Halbleiterelektronik andere Materialien verwendet. Ebenso sind die angewendeten Herstellungsprozesse verschieden. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die grundsätzlichen Herstellungstechniken der Polymerelektronik beschrieben und die einzelnen Materialien anhand ihrer Funktion im Transistor vorgestellt. Im zweiten Teil wird die Funktionsweise der untersuchten Bauteile erläutert, und die wichtigsten Kenndaten, welche für die Untersuchung der Bauteile verwendet wurden, werden eingeführt.

2.1 Herstellung der Polymerelektronik

Analog zur klassischen Halbleiterelektronik ist auch in der organischen Elektronik der OFET das wichtigste Grundbauteil. Prinzipiell besteht er aus den Elektroden Drain und Source, die über eine Halbleiterschicht miteinander verbunden sind und einer Isolatorschicht, die diese Elemente von der Gate-Elektrode trennt. Historisch gesehen hat sich der Begriff OFET auch für Transistoren eingebürgert, bei welchen nicht alle Schichten aus organischen Materialien bestehen. So wird allgemein als Mindestvoraussetzung für einen OFET ein organischer Halbleiter gefordert, der für den Ladungstransport verantwortlich zeichnet. Trotzdem lassen sich auch alle anderen Schichten mit organischen Materialien realisieren, was zu einem vollorganischen Transistor führt.

Für alle Arten von OFETs sind verschiedene Anordnungen der Schichten möglich. Unterschieden nach der Lage der Gate-Elektrode verwendet man entweder den *Bottom-gate*- oder den *Top-gate-Aufbau*. Im Top-gate-Aufbau wird der Halbleiter auf die Drain- und Source-Elektroden aufgebracht und danach von der Isolatorschicht und der Gate-Elektrode bedeckt. Im Gegensatz dazu ist die Schichtabfolge beim Bottom-gate-Aufbau umgekehrt, und der Halbleiter befindet sich unbedeckt auf der Isolatorschicht.

Ein weiterer Aspekt ist das Substrat, für das häufig Silizium verwendet wird. In einem Bottom-gate-Aufbau kann es dank seiner Leitfähigkeit gleichzeitig als Gate-Elektrode verwendet werden. Indem man eine Seite des Siliziums oxidiert, dient das Substrat dann zusätzlich als Isolator. In den meisten in der Literatur beschriebenen Versuchen wurden OFETs auf Siliziumsubstraten im Bottom-gate-Aufbau untersucht. Alternativ zu Silizium ist es möglich, verschiedenartige Kunststofffolien als Substrat zu verwenden. Meistens werden damit Transistoren im Top-gate-Aufbau realisiert.

2.1.1 Dünnschichtaufbau der Polymerelektronikbauteile

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden hauptsächlich polymere Feldeffekttransistoren (PFETs) hergestellt. Dabei wurde ein Top-gate-Aufbau verwendet, wie er in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

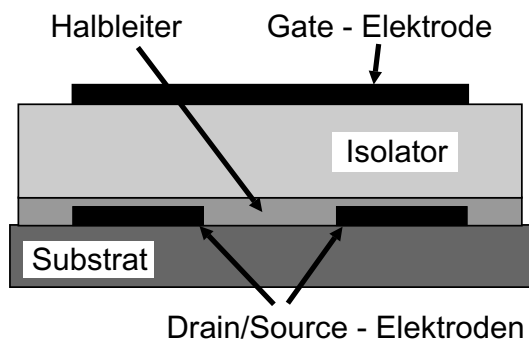


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines polymeren Feldeffekttransistors (PFET).

Die unterste Schicht bildet das Substrat, das auch den Träger darstellt. Es besteht aus einer Polyesterfolie mit einer Dicke zwischen 100 μm und 250 μm . Darauf wird durch einen Sputterprozess (Kathodenzerstäubung) eine ca. 40 nm dicke Goldschicht aufgebracht, woraus photolithographisch die Drain- und Source-Elektroden hergestellt werden. Als nächster Schritt wird der in Chloroform gelöste Halbleiter durch Spin-coating (Schleuderbeschichtung) aufgebracht. Dies ermöglicht eine sehr homogene und großflächige Schicht mit Dicken im Bereich von 30 nm bis 100 nm. Der in Dioxan gelöste polymere Isolator wird danach ebenfalls aufgeschleudert, wobei Schichtdicken zwischen 200 nm und 700 nm erreicht werden. Bei der Wahl des Isolatorlösungsmittels ist es entscheidend, dass dieses die Halbleiterschicht nicht auf- oder auflöst. Abschließend wird dann durch einen Sputterprozess die Gate-Elektrode aufgebracht, die ebenfalls aus einer Goldschicht von 40 nm Dicke besteht und photolithographisch strukturiert wird.

Eine so hergestellte quadratische Probe mit den Abmessungen 5 cm \times 5 cm ist in Abbildung 2.2a zu sehen. Auf den Substraten befinden sich in Abhängigkeit von der gewählten Photolithographiemaske verschiedene Bauteile. In der Hauptsache sind dies polymere Feldeffekttransistoren in unterschiedlichen geometrischen Abmessungen. In Abbildung 2.2b ist ein Foto eines solchen PFETs zu sehen. Deutlich zu erkennen sind links und rechts die großen Kontaktinseln, von denen die Drain- und Source-Elektroden (D, S) als dünne Finger ausgehen und sich interdigital gegenüberstehen. Durch ihre Dicke zeichnen sie sich als dünne Linien in der darüber liegenden Gate-Elektrode (G) ab. Im gezeigten Transistor haben die Finger einen Abstand von 20 μm und sind jeweils 1000 μm lang. Summiert über die 11 interdigitalen Finger stehen sich somit die Drain- und Source-Elektroden über eine gesamte Länge von 1 cm gegenüber.

Um Verunreinigungen auf der Probe, z.B. durch Staub zu vermeiden, wurden alle Prozessschritte in einem Reinraum der Klasse 100 durchgeführt. Dabei wurde unter normaler Atmosphäre gearbeitet, d.h. die Materialien waren von Beginn der Herstellung an dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit der Umgebungsluft ausgesetzt. Dem Herstellungsprozess folgte keine abschließende Verkapselung, und die Bauteile wurden so verwendet und untersucht, wie sie nach dem letzten Prozessschritt, der Deposition

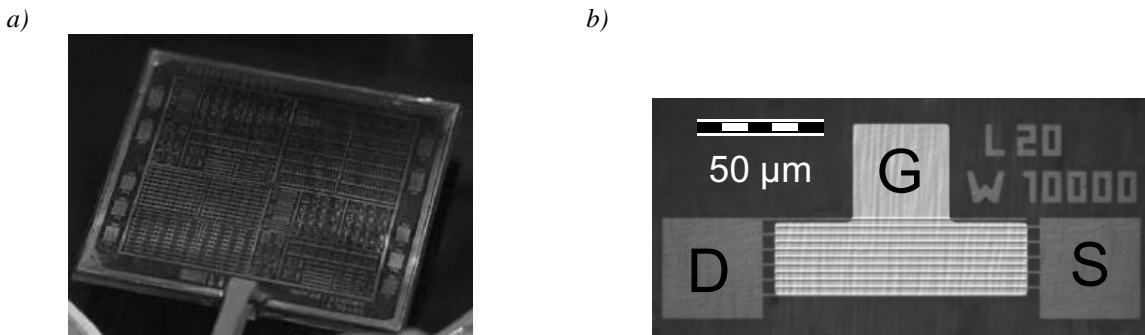


Abbildung 2.2: a) Probe mit verschiedenen polymerelektronischen Bauteilen, wie z.B. PFETs in unterschiedlichen geometrischen Abmessungen. b) Detailaufnahme eines PFETs. Auf der Gate-Elektrode zeichnen sich die darunter liegenden Elektrodenfinger als Linien ab. D, G und S bezeichnen die Elektroden Drain, Gate und Source.

der Gate-Elektrode, vorlagen.

Der gesamte Prozess für die Herstellung einer Probe mit ca. 100 Transistoren nimmt etwas mehr als 2 Stunden Zeit in Anspruch. Durch diese schnelle Fertigung ist es möglich, geänderte Schaltungsentwürfe in kurzer Folge zu realisieren und zu optimieren. Die für das integrierte Zusammenschalten mehrerer Transistoren nötigen Durchkontaktierungen werden in einem zusätzlichen Prozessschritt durch eine Strukturierung des Isolators erzeugt. Dies ist z.B. für die Herstellung von Ringoszillatoren notwendig.

2.2 Funktionelle Polymere

Eine wesentliche Neuerung der Polymerelektronik liegt in den verwendeten Materialien. Im Gegensatz zur klassischen Halbleiterelektronik, in der vor allem Silizium als Substratmaterial, seine dotierten Formen als Halbleiter und Leiter und sein Oxid als Isolator verwendet werden, bestehen in der Polymerelektronik diese Schichten aus organischen Verbindungen. In Tabelle 2.1 sind die Materialien für einen Transistor bezogen auf den oben beschriebenen Dünnschichtaufbau aufgeführt.

2.2.1 Halbleiter

Die wichtigste Schicht in einem organischen Transistor ist die Halbleiterschicht. Aufgrund der in Kapitel 1 erwähnten fabrikationstechnischen Vorteile wurden hierfür polymere Formen des Thiophens verwendet. In Abbildung 2.3a ist die Strukturformel des hauptsächlich verwendeten Halbleiters Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) dargestellt. Das Grundelement dieses Polymers ist der Thiophenring, eine ringförmige Anordnung von Kohlenstoffatomen und eines Schwefelatoms. In der Polymerisation verbinden sich die Ringe zu langen Ketten mit über hundert monomeren Einheiten. An jedem Ring befindet sich zusätzlich eine Alkylkette, die in diesem Fall sechs Kohlenstoffatome besitzt. Durch diese Hexylseitenketten ist es möglich, das Polymer in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform zu lösen.

In den Vorversuchen wurden noch weitere Polythiophene verwendet. Diese unterscheiden sich nur

Schicht	Material	Abkürzung
Halbleiter	Poly(3-hexylthiophen)	P3HT
	Poly(3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophen)	PDHTT
Elektroden	Poly(ethylendioxythiophen)	PEDOT
	Polyanilin	PANI
	Gold	Au
Isolator	Poly(4-hydroxystyrol)	PHS
	Polystyrol	PS
	Polymethylmetacrylat	PMMA
Substrat	Polyethylenterephthalat	PET

Tabelle 2.1: Funktionsschichten eines PFETs mit den dafür verwendbaren Materialien.

in den Längen ihrer Alkylseitenketten, die entweder 8 oder 12 Kohlenstoffatome enthalten. Im Vergleich der elektrischen Eigenschaften stellte sich sehr bald das P3HT als bestes Material heraus und wurde deshalb hauptsächlich verwendet.

Wird bei der Polymerisation nicht darauf geachtet, an welcher Stelle sich die Alkylseitenketten befinden, so erhält man eine zufällige Verteilung in der Polymerkette, die *regiorandom* genannt wird. So gelang es bereits vor ca. 20 Jahren, aus diesem Material erste polymere Transistoren herzustellen, die allerdings nur geringe Feldeffektbeweglichkeiten von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreichten [3]. Höhere Werte konnten mit *regioregularem* Polythiophen erreicht werden. Hier befinden sich die Alkylseitenketten an der dritten Stelle des Thiophenrings. Durch diese gleichmäßige Anordnung konnten bislang Feldeffektbeweglichkeiten von $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [5] und $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [6] realisiert werden. Das in dieser Arbeit verwendete regioregulare Polyhexylthiophen wurde von zwei Herstellern bezogen. Für die ersten Versuche wurde der Halbleiter von der Firma Aldrich als Katalogware bestellt. In weiteren Untersuchungen konnte ein speziell synthetisiertes P3HT der Firma Merck eingesetzt werden. Beide Materialien zeigten in Bezug auf Stabilität und Lebensdauer keine signifikanten Unterschiede, weswegen im folgenden auf eine Unterscheidung verzichtet wird.

Ein etwas anderes Polythiophen ist in Abbildung 2.3b zu sehen. In der Struktur dieses Poly(3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophen) (PDHTT) wechseln sich die Alkylseitenketten auf den Thiophenringen

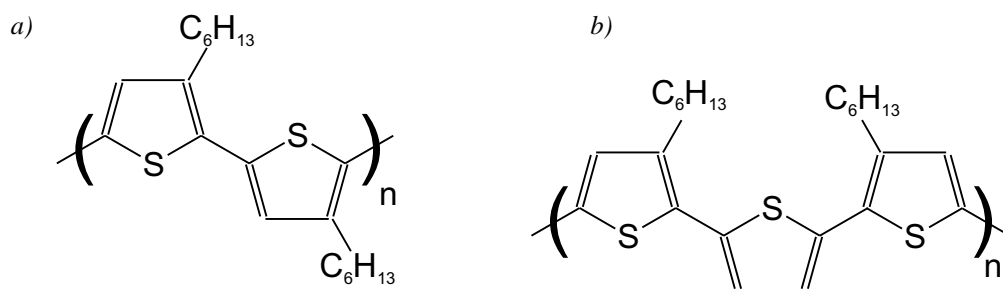


Abbildung 2.3: Organische Halbleiter: a) Poly(3-hexylthiophen) (P3HT); b) Poly(3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophen) (PDHTT).

in den Positionen 3 und 3'' ab. Dieser Halbleiter zeigt zwar eine geringere Beweglichkeit als P3HT, sein gutes Ausschaltverhalten lässt ihn aber für bestimmte Anwendungen interessant erscheinen. PDHTT wurde von der Universität Mailand bezogen [31] und zum Teil in Stabilitätsversuchen parallel zu P3HT verwendet.

Leitfähigkeit von organischen Halbleitern

An den Strukturformeln der Halbleiter in Abbildung 2.3 erkennt man, dass entlang der Polymerketten alternierende Abfolgen von Einfach- und Doppelbindungen vorliegen. Durch diese konjugierten Doppelbindungen entstehen π -Elektronenbindungen, die über eine Länge von etwa 6 Einheiten delokalisiert sind [26]. In dieser geordneten Struktur entstehen nun voll besetzte und unbesetzte Zustände, die als höchste besetzte Orbitale (HOMO¹) und niedrigste unbesetzte Orbitale (LUMO²) bezeichnet werden. Sie trennt eine Energielücke von etwa 2.5 eV voneinander, wodurch Polythiophen einem intrinsischen Halbleiter entspricht. Um eine elektrische Leitfähigkeit zu erzeugen, müssen in dieses System Ladungsträger eingebracht werden. Permanent kann dies durch eine chemische Dotierung realisiert werden. Kurzfristig können die Ladungsträger durch Anlegen hoher elektrischer Felder eingebracht werden. Werden positive Ladungsträger aus einer Elektrode injiziert, spricht man oft von p-leitendem Material. Die injizierten Ladungsträger sammeln sich dabei auf den Polymerketten. Theoretisch wird die Höhe der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Ladungsträgeranzahl n_q mit der Ladung q und deren Beweglichkeit μ bestimmt ($\sigma = qn_q\mu$). Dabei wird im Transistor die Anzahl der Ladungsträger durch die angelegte Steuerspannung an der Gate-Elektrode und deren Kapazität bestimmt. Die Beweglichkeit hängt von der Art des Leitungsmechanismus ab.

Grundsätzlich sind zwei Arten der elektrischen Leitung in den Materialien denkbar. In einem Polymer wie dem dotierten Polyacetylen mit einer hohen Anzahl delokalisierter Ladungsträger ist ein bandartiger Transport vorstellbar [32]. Das bedeutet, es bilden sich ähnlich zu anorganischen, kristallinen Stoffen Valenz- und Leitungsbänder aus, in denen die Ladungsträger nahezu ungehindert fließen können. Dies würde zu einer sehr hohen Ladungsträgerbeweglichkeit führen. Der zweite Mechanismus findet sich beispielsweise in amorphen Halbleitern. Durch eine unterbrochene Symmetrie und schwächere Wechselwirkungen zwischen den Molekülen kommt es nicht zur Ausbildung von Bändern über das ganze Material, sondern die HOMOs und LUMOs der einzelnen Moleküle bestimmen die Eigenschaften der elektrischen Leitung. Während sich die Ladungsträger innerhalb dieser Moleküle ähnlich wie in einem Band bewegen können, ist der Transport zwischen diesen Einheiten nur durch die Überwindung einer Potentialbarriere möglich. Dies führt zu einem Hopping-Prozess, bei dem die Ladungsträger von einem diskreten Zustand zum anderen hüpfen.

Betrachtet man diese Leitungsmechanismen, so sind verschiedene Ursachen für die erzielten Beweglichkeiten denkbar. So können schlecht geordnete Polymerketten zu einer geringeren Beweglichkeit und damit zu einer geringeren Leitfähigkeit führen, wenn dadurch die amorphe Struktur des Halbleiters weiter ausgebildet ist. Durch spezielle Aufbringungsverfahren oder durch mechanische Behandlungen der

¹Highest Occupied Molecular Orbital

²Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Halbleiterschicht kann die Ordnung allerdings verbessert werden [33]. Eine räumlich höhere Ordnung, wie z.B. durch eine weiter ausgedehnte kristalline Anordnung, führt zu einer verbesserten π - π -Stapelung von Kette zu Kette, welche den Abstand der Polymerketten zueinander minimiert und dadurch den Ladungstransport zwischen den Polymerketten erheblich erleichtert. Diese Tatsache könnte ein Grund sein, weshalb Polythiophene mit längeren Alkylseitenketten niedrigere Feldeffektbeweglichkeiten zeigen.

Es ist ebenfalls möglich, Transistoren aus n-leitenden organischen Halbleitern herzustellen [34]. Durch ihre niedrigeren Redoxpotentiale sind diese Materialien aber zum Teil instabil gegenüber Umwelteinflüssen wie Sauerstoff und Wasser [29,35]. Für elektronische Anwendungsmöglichkeiten würden stabile n-leitende organische Halbleiter einen großen Fortschritt bedeuten, weil damit die Möglichkeit einer komplementären Logik gegeben wäre. Dies wird bei klassischen Halbleitern durch die CMOS-Technologie realisiert und ermöglicht unter anderem integrierte Schaltungen mit einem deutlich niedrigeren Leistungsverbrauch.

2.2.2 Elektroden

Ein Ziel in der Polymerelektronik ist die kostengünstige Herstellung der Bauteile. So sind für die Elektroden leitende Polymere interessant, da sie die Möglichkeit bieten, mit kostengünstigen Methoden aufgebracht zu werden. Zur Zeit stehen die Materialien Polyanilin (PANI) und Poly(ethylenedioxythiophen) (PEDOT) zur Verfügung. Beide Materialien werden kommerziell in sehr unterschiedlichen Qualitätsstufen angeboten und besitzen deshalb elektrische Leitfähigkeiten zwischen 1 und 200 S/cm. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Leitfähigkeiten ausreichend sind, um daraus einfache integrierte elektrische Schaltungen herzustellen [36].

Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz eines Materials als Elektrode ist seine Austrittsarbeit, die Energiedifferenz zwischen dem Vakuum-Niveau und der Fermi-Energie des Materials. Damit sich im Transistor an der Schnittstelle zwischen Elektrode und Halbleiter keine elektrische Barriere ausbilden kann, muss die Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials an das HOMO des Halbleiters angepasst sein. Durch die Lage des HOMOs von Polyhexylthiophen bei etwa 5 eV sind PANI mit einer Austrittsarbeit von 4.9 eV und PEDOT mit 5.1 eV gut geeignet. Ist die Kontaktelektrode energetisch nicht angepasst, ergibt sich daraus eine Kontaktbarriere. Erst durch das Anlegen einer Spannung können die Ladungsträger die Barriere durchtunneln.

Leitfähigkeit von polymeren Leitern

In der Abbildung 2.4 sind die Strukturformeln der beiden organischen Leiter PANI und PEDOT gezeigt. Eine Grundvoraussetzung für die Leitfähigkeit sind wie bei den Halbleitern delokalisierte Bindungen. Diese π -Elektronensysteme werden ebenso durch eine alternierende Abfolge von Doppel- und Einfachbindungen in der Kette erzeugt. Um in diesen organischen Halbleitern eine elektrische Leitfähigkeit zu generieren, werden durch eine chemische Dotierung Ladungsträger auf die Polymerketten gebracht.

Die Strukturformeln in Abbildung 2.4 zeigen die Polymere im bereits protonierten Zustand. Dabei ist die chemische Dotierung durch die positiven Ladungen auf den Polymerketten angedeutet. Bei PANI

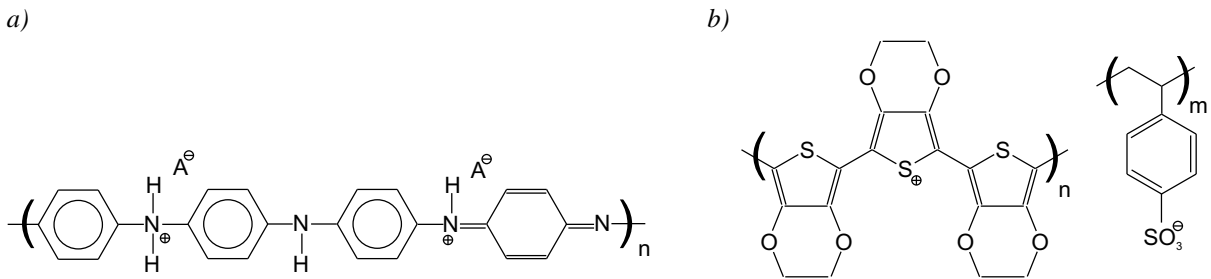


Abbildung 2.4: Elektrisch leitende Polymere in chemisch dotierter Form: a) Polyanilin (PANI); b) Poly(ethylenedioxythiophen) (PEDOT/PSS).

wird üblicherweise zur Dotierung Kampfersulfonsäure verwendet. Das leitende PEDOT ist ein Polymerblend aus Poly(ethylenedioxythiophen) und Polystyrolsulfonat (PSS). Im reinen Zustand sind PANI und PEDOT sehr schlechte elektrische Leiter mit Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-9} S/cm. Durch die Dotierung wird dies um etwa 11 Größenordnungen verbessert auf Werte bis zu 10^2 S/cm [32].

Beide Materialien sind p-Leiter, d.h. ihr Leitungsmechanismus erfolgt über permanente, positive Ladungsträger (Löcher), die durch Dotierung auf die Polymerketten gebracht werden. Dabei entspricht der Leitungsmechanismus einem Hopping-Transport analog zu dem der organischen Halbleiter. Mit dem organischen Material Polyacetylen ist es möglich, Leitfähigkeiten im Bereich von Kupfer und Gold zu erreichen. Allerdings ist dieser Stoff an Luft nicht stabil und deshalb nicht für den Bau von Polymerelektronikschaltungen geeignet [29]. Das gleiche Problem tritt bei permanent n-leitenden Materialien auf. Sie sind aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials unter Umgebungsbedingungen ebenfalls meist nicht stabil [29].

Trotz guter Ergebnisse mit den leitfähigen Polymeren [36] wurden alle Experimente dieser Arbeit mit Elektroden aus Gold (Au) durchgeführt. Der Grund dafür war, dass sich dieser Aufbau reproduzierbar herstellen lässt, eine Voraussetzung, um damit verlässliche Aussagen in Bezug auf die Stabilität treffen zu können. Gold eignet sich dabei besonders gut als Stellvertreter für die leitenden Polymere. Seine Austrittsarbeit ist mit etwa 5 eV ähnlich hoch wie von PANI und PEDOT und garantiert somit einen guten Kontakt zum P3HT. Gold lässt sich sehr schnell und einfach durch Sputtern als homogene, dünne Schicht aufbringen und photolithographisch strukturieren. Durch seine hohe Leitfähigkeit von 45×10^4 S/cm sind für die Elektroden Schichten mit einer Dicke von 40 nm ausreichend. Die Reinheit des verwendeten Goldes betrug 99.99%.

2.2.3 Isolator

Polymere mit isolierenden Eigenschaften gibt es in großer Zahl, weswegen *Polymer* lange Zeit als Synonym für *Isolator* gebraucht wurde. Trotz der großen Auswahl ist es nicht einfach, ein geeignetes Isolatormaterial zu finden. Zum einen benötigt ein Isolator gute elektrische Eigenschaften. Die Schicht muss elektrisch isolieren, damit Leckströme den Betrieb des Bauteils nicht beeinträchtigen. Er benötigt hohe Durchbruchfeldstärken, da über den sehr dünnen Schichten mit wenigen hundert Nanometern während des Betriebes sehr hohe Spannungen abfallen. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Isolatorma-

terials bestimmt mit $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r A / d_{ox}$ die Kapazität, die zwischen Gate-Elektrode und Halbleiterkanal aufgebaut wird (Fläche A , Isolatorstärke d_{ox}). Sie ist zum einen wichtig für die Anzahl der am Gate-Isolator akkumulierten Ladungsträger, sie bestimmt aber auch die Kapazität, die in einer integrierten Schaltung aufgeladen werden muss. Die Isolatorstärke d_{ox} ist dabei entscheidend für die Verstärkung des Transistors, welche wiederum die Logikfähigkeit der Schaltungen beeinflusst. Zum anderen muss das Isolatormaterial auch die Anforderungen des Herstellungsprozesses erfüllen. Dabei ist vor allem die Eigenschaft entscheidend, den Isolator in sehr dünnen und lochfreien Schichten aufbringen zu können. Zusätzlich sollte die Schicht sehr homogen sein, da der leitende Kanal direkt unterhalb des Isolators in der Halbleiterschicht aufgebaut wird.

Die ersten Bauteile wurden mit dem Isolatormaterial Poly(4-hydroxystyrol) (PHS) hergestellt, dessen chemische Formel in Abbildung 2.5a dargestellt ist. Um die mechanischen Eigenschaften der Isolatorschicht zu verbessern, wurde die PHS-Schicht durch Zugabe eines Melaminharzes und Kampfersulfonsäure vernetzt.

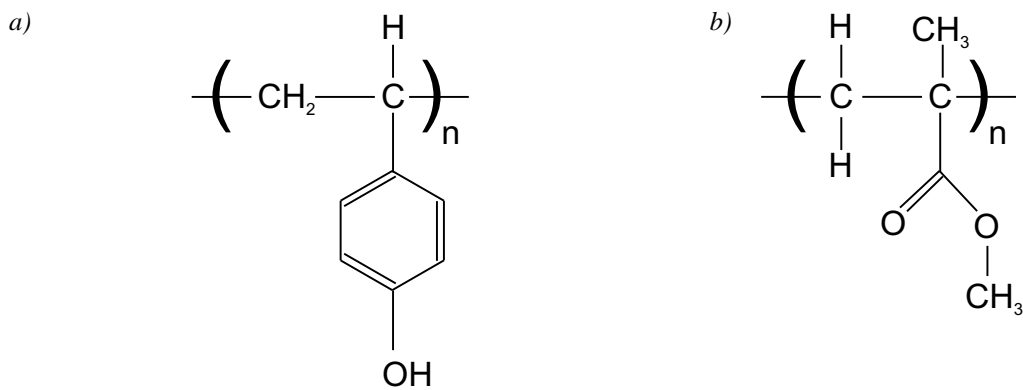


Abbildung 2.5: Verwendete polymere Isolatoren: a) Poly(4-hydroxystyrol) (PHS); b) Polymethylmetacrylat (PMMA).

Obwohl PHS als Isolatormaterial auf den ersten Blick zu guten Ergebnissen führt [6, 9], zeigen sich große Probleme in der elektrischen Stabilität, die im nächsten Absatz beschrieben werden. Für die weiteren Experimente wurde zuerst vereinzelt ein Derivat von Polystyrol (PS) als Hauptbestandteil des Isolators verwendet. Für die nachfolgenden Versuche wurde als Hauptbestandteil des Isolators Polymethylmetacrylat (PMMA) eingesetzt, das in Abbildung 2.5b zu sehen ist. Diese Mischungen besitzen eine Dielektrizitätskonstante ε_r zwischen 2.5 und 3 bei einer Frequenz von 1 kHz. Alle Materialien sind frei im Handel erhältlich.

Auswahl des Isolators

Bei Transistoren mit PHS als Isolatormaterial konnten hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten gezeigt werden [6, 9]. Die Messungen an den einzelnen Bauteilen wurden dafür an Umgebungsluft durchgeführt. Sehr schnell zeigte sich allerdings, dass ein längerer Betrieb zu einer Zerstörung der Bauteile führte. In Abbildung 2.6 ist der Vergleich zwischen zwei Transistoren gezeigt, für deren Herstellung zum einen der PHS-basierte und zum anderen der PMMA-basierte Isolator verwendet wurde. Mehrfach wurde an die

Bauteile ein kurzzeitiger Spannungsimpuls von -5 V als Versorgungs- und als Steuerspannung angelegt und der durchfließende Strom gemessen.

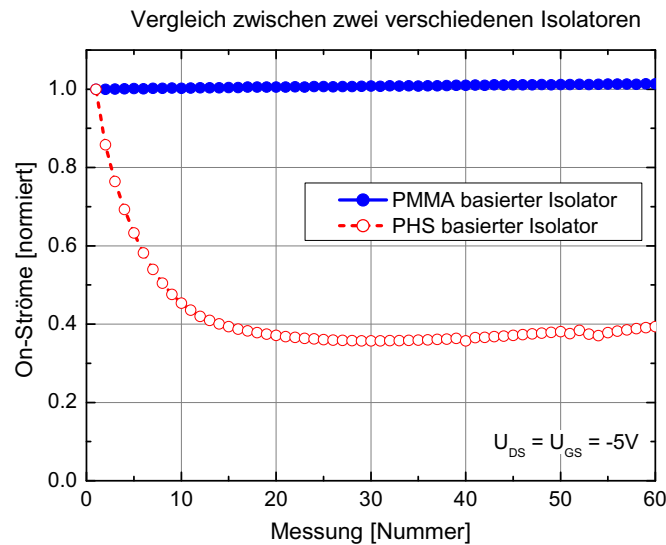


Abbildung 2.6: Vergleich der On-Ströme zweier Isolatormaterialien durch gepulste Strommessung an Transistoren. (Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: Polythiophen; Isolator: PHS $d_{ox} \approx 530 \text{ nm}$ und PMMA $d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$)

Wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, sinkt der Strom des PHS-Bauteils schon nach den ersten Messungen. Nach etwa 10 Messungen ist der Strom bereits um 50% gesunken. Das PMMA-Bauteil dagegen zeigt keinerlei Änderungen. Die unterschiedlichen Ausgangsströme sind auf die jeweiligen Anfangswerte normiert, da sie durch die Unterschiede in den Dielektrizitätskonstanten (PHS $\epsilon_r \approx 4.8$, PMMA $\epsilon_r \approx 2.5$) und den Isolatorschichtdicken verschieden sind. Das gezeigte Verhalten konnte auch bei größeren zeitlichen Messabständen und bei deutlich höheren Spannungen beobachtet werden. Über ein ähnliches Verhalten wurde auch von anderen Gruppen für diese Art von Isolator berichtet [37].

Daraus folgt, dass sich PHS für eine Verwendung in komplexen polymerelektronischen Schaltungen nicht eignet. Aus diesem Grund wurde für diese Arbeit der bereits genannte PMMA-basierte Isolator verwendet.

2.2.4 Substrat

Als Substrat diente eine handelsübliche, nicht leitende Polyesterfolie aus Polyethylenterephthalat (PET), deren chemischer Aufbau in Abbildung 2.7 zu sehen ist. Diese durchsichtige, biaxial verstreckte Folie wurde in Stärken von 100 – 250 μm verarbeitet. Polyester stellt dabei keine Barrierschicht im Sinne einer chemischen Blockade für Wasser oder Sauerstoff dar und kann somit z.B. von Wasserdampf in kurzer Zeit durchdrungen werden. In Messungen an einer 175 μm dicken PET-Folie konnte eine Wasserdampfdurchlässigkeit von 1.56 $\text{g/m}^2/24 \text{ h}$ bestimmt werden.³

In Röntgendiffraktionsmessungen zeigen die Polymerketten der PET-Folie eine geordnete Struktur.

³Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit an der PET-Folie fand bei 24°C und 85% rel. Luftfeuchtigkeit statt.

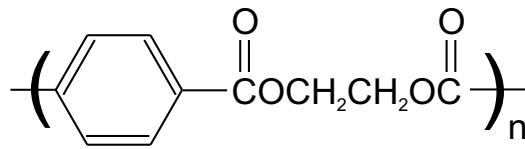


Abbildung 2.7: Polymeres Substratmaterial: Polyethyleneterephthalat (PET).

Es besteht die Möglichkeit, dass diese Ordnung an die darauf aufgebraute Halbleiterschicht während des Trocknungsvorgangs weitergegeben wird und darin eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit ermöglicht. Allerdings ist es auch möglich, Transistoren auf normalem Glas-Substrat mit ähnlich guten elektrischen Eigenschaften und hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten herzustellen, wie sie auf PET-Folie üblich sind.

2.3 Arbeitsweise und Kenndaten elektrischer Bauelemente

In modernen Siliziumschaltkreisen ist der Feldeffekttransistor das wichtigste Bauelement. Um integrierte Schaltungen zu erhalten wie z.B. Ringoszillatoren, werden mehrere Transistoren miteinander elektrisch verbunden. Analog dazu ist der Feldeffekttransistor auch in der Polymerelektronik das wichtigste Bauelement. Im Folgenden wird auf seine Funktionsweise und die Möglichkeiten seiner elektrischen Charakterisierung eingegangen. Mit einer einfachen integrierten Grundsaltung, wie sie der Ringoszillator darstellt, lässt sich die Eignung von Transistoren in komplexen Schaltungen überprüfen. Sein Funktionsprinzip und wichtige Kenndaten werden am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

2.3.1 Feldeffekttransistor

Da die meisten derzeit verwendeten organischen Halbleiter eine p-Leitfähigkeit besitzen, ist ein guter anorganischer Vergleich zu einem OFET der *Positive Metal Oxide Semiconductor*-Feldeffekttransistor (PMOS-FET). Letzterer besteht aus einem p-leitenden Kanal, der durch eine nicht leitende Metalloxidschicht von der Steuerelektrode getrennt ist. Ein wichtiger Vorteil dieses Transistortyps ist sein geringer Leistungsverbrauch, da durch die isolierte Steuerelektrode kein Strom fließt.

Die grundlegende Nomenklatur des PMOS-FETs wurde auch für die OFETs übernommen, wie sie in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Als *Kanal* wird der Bereich zwischen den zwei Elektroden Drain und Source bezeichnet. Die Kanallänge wird mit L bezeichnet und entspricht dem Abstand zwischen den Elektroden Drain und Source. Als Kanalbreite W wird die Weite genommen, auf der sich die Elektroden Drain und Source gegenüberstehen. Beispiele für die Anordnung der Drain- und Source-Elektroden sind in Abbildung 2.8b, c dargestellt. Um die Kanalbreite zu erhöhen, ohne sehr lange Bauteilstrukturen zu benötigen, verwendet man interdigitale Finger wie bei Abbildung 2.8c. Dabei greifen die gegenüberliegenden Drain- und Source-Elektroden ineinander. Für solche Strukturen erhält man die Kanalbreite W als Summe über die einzelnen Kanäle.

Um verschiedene Messungen zu vergleichen, ohne die geometrischen Parameter heraus rechnen zu müssen, wurde versucht, gleiche Parameter für alle Messungen zu verwenden. Als Standardproben wurden dabei Transistorbasisstrukturen gewählt mit einer Kanallänge von $L = 10 \mu\text{m}$ und einer Kanalbreite

von $W = 10\,000\ \mu\text{m}$. Für die Funktionsschichten galten die gleichen Forderungen. So wurde in den meisten Bauteilen die Halbleiterschichtdicke d_{HL} zu etwa 30 nm und die Isolatorschichtdicke d_{ox} zu etwa 300 nm gewählt.

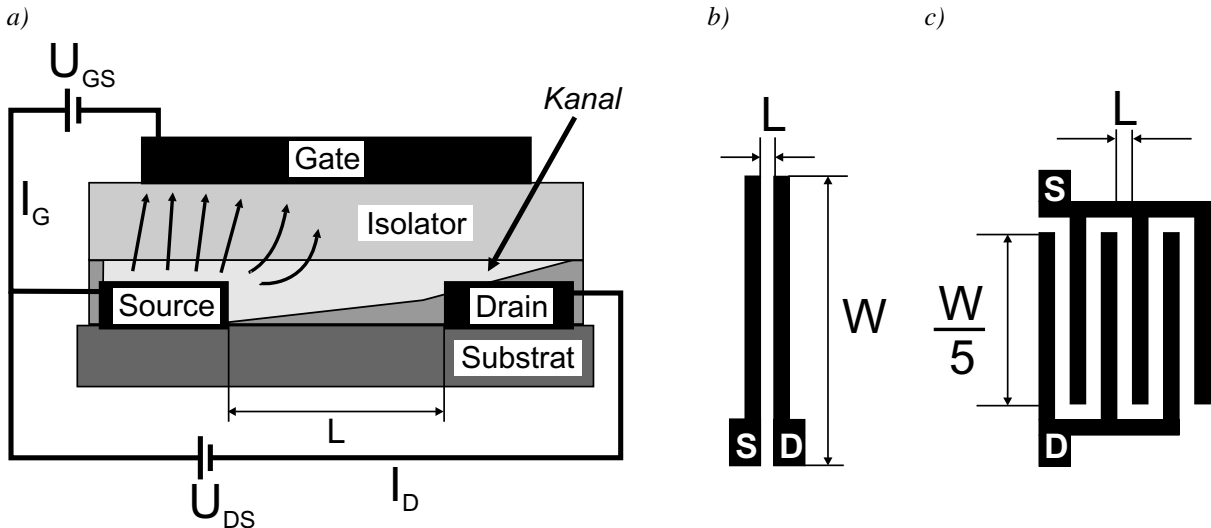


Abbildung 2.8: a) Prinzipieller Aufbau eines OFETs mit den elektrischen Anschlüssen und dem entstehenden Kanal. b) Drain- und Source-Elektroden eines Transistors in Form von parallelen Stäbchen angeordnet und c) in Form von interdigitierten Fingern. L , W bezeichnet die Kanallänge bzw. Kanalbreite.

Arbeitsweise

Prinzipiell wird in einem Feldeffekttransistor der leitfähige Kanal über elektrische Felder ein- und ausgeschaltet wie bei einem veränderbaren Widerstand. Dafür wird eine Arbeitsspannung U_{DS} zwischen den Kontakten Drain und Source angelegt, und es fließt ein Arbeitsstrom I_D in Abhängigkeit von der Steuerspannung U_{GS} zwischen Gate und Source. Ein möglicher Leckstrom vom Gate durch die Isolatorschicht wird mit I_G bezeichnet, wie in Abbildung 2.8a zu sehen ist. Alle Spannungen beziehen sich immer auf die Source-Elektrode, die auf Massepotential gelegt wird.

Durch die Ähnlichkeiten in der Nomenklatur wird häufig der PMOS-FET als Vergleich zum PFET genannt. Allerdings bestehen im Funktionsprinzip beider Typen deutliche Unterschiede. Um dieses zu verdeutlichen, wird zunächst auf das Funktionsprinzip eines PMOS-FETs eingegangen. In einem PMOS-FET ist der Kanalbereich negativ und die Elektroden positiv dotiert. So werden durch das Anlegen einer negativen Gate-source-Spannung die negativen Ladungsträger aus dem Kanal beschleunigt, wodurch sich im Kanal eine Verarmungsschicht bildet. Überschreitet die negative Spannung die Threshold-Spannung U_{th} , so bildet sich direkt unter dem Isolator ein Inversionskanal, indem Minoritätsladungsträger (Löcher) von den Kontakten oder dem Substrat in den Kanal übergehen. Da im Kanal nun die gleichen Ladungen vorherrschen wie in den positiv dotierten Kontakten, sind keine pn-Übergänge vorhanden. Dies resultiert in einer niederohmigen Löcherleitung zwischen den Drain- und Source-Elektroden. Legt man hingegen eine positive Gate-source-Spannung an, kommt es zu einer Ak-

kumulation der Majoritätsladungsträger (Elektronen) im negativ dotierten Kanal. Diese können aber nicht zwischen den Drain und Source-Kontakten fließen, da immer einer der Kontakte mit dem Kanal einen sperrenden pn-Übergang bildet [38].

Im Gegensatz dazu beruht das Funktionsprinzip eines PFETs auf Akkumulation im undotierten, Löcher leitenden Kanal. So werden bei Anlegen einer negativen Spannung U_{GS} wie in einem Kondensator Ladungen in der Gate-Elektrode und in dem Kanal angehäuft. Die dafür benötigten positiven Ladungsträger (Löcher) werden aus den Elektroden in den Kanal injiziert. Damit baut sich direkt unter der Isolatorschicht ein leitfähiger Kanal auf (s. Abbildung 2.8a). Je mehr Ladungsträger angesammelt werden, desto geringer wird der Kanalwiderstand. Liegt nun zusätzlich eine elektrische Spannung U_{DS} an, so kann ein Drain-Strom I_D zwischen Drain und Source fließen. Dieser Strom steigt mit der Erhöhung von U_{DS} an, bis die Sättigungsspannung bei $U_{DS} = U_{GS}$ erreicht ist. Durch ein weiteres Ansteigen von U_{DS} kehrt sich die Spannungsdifferenz zwischen Gate und Drain um, und der Kanal dazwischen wird abgebaut. Die ganze Drain-source-Spannung fällt nun nicht mehr gleichmäßig über dem gesamten Kanal ab, sondern der die Sättigungsspannung übersteigende Anteil fällt nur über dem Abschnürpunkt ab. Damit bleibt die Spannungsdifferenz im restlichen Kanal konstant, und es fließt nur ein konstanter Sättigungsstrom $I_{sat} = I_D(U_{DS} = U_{GS})$. Beim Erreichen des Abschnürpunktes werden die Ladungsträger nicht gestoppt, sondern sie fließen über die Drain-Elektrode ab. Legt man im Gegensatz dazu eine positive Spannung an die Gate-Elektrode, werden die positiven Ladungsträger aus dem Kanalbereich gedrängt und der Kanal wird hochohmig.

In einem selbstsperrenden Transistor fließt beim Anlegen einer Gate-source-Spannung nicht automatisch ein Drain-Strom. Das Einsetzen des Drain-Stromes kann einen bestimmten Schwellwert, die Threshold-Spannung U_{th} , erfordern, der von der Drain-source-Spannung überschritten werden muss. Wenn dieser Wert U_{th} positiv ist, benötigt man eine umgekehrt polarisierte Spannung am Gate, um den Drain-Strom auszuschalten. Damit verschiebt sich die Sättigungsspannung zu $U_{DS} = U_{GS} - U_{th}$.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem Silizium- und dem Polymer-FET besteht in der Möglichkeit, das Silizium-Substrat elektrisch zu kontaktieren. Dieser so genannte *Bulk-Anschluss* existiert bei einem Silizium-FET, da das dotierte Silizium elektrisch leitet im Gegensatz zu einem PFET, bei dem das Substrat aus einer nicht leitenden Folie besteht. Zusätzlich können dadurch in einem PFET keine Ladungsträger aus dem Substrat in den Kanal übergehen.

Kennlinien des Transistors

Zur Charakterisierung der Transistoren eignen sich zwei Kennlinien, die in Abbildung 2.9 dargestellt sind. In der Ausgangskennlinie (Abbildung 2.9a) ist der Strom I_D zwischen den Drain- und Source-Elektroden gegenüber der angelegten Spannung U_{DS} aufgetragen, also der Strom, der durch den Kanal bei konstanter Gate-source-Spannung U_{GS} fließt. Die Kennlinie kann zu einem Kennlinienfeld erweitert werden, indem man die Spannung U_{GS} zwischen dem Gate- und dem Source-Kontakt als Parameter variiert. Der Sättigungsstrom $I_{sat} = I_D(U_{DS} = U_{GS} - U_{th})$ teilt die Kennlinien in zwei Berei-

che. Der Anstiegsbereich beschreibt den Anstieg des Drain-Stromes mit der Drain-source-Spannung.⁴ Im Sättigungsbereich sollte theoretisch ein konstanter Sättigungsstrom I_{sat} fließen, der durch die Abschnürung des Kanals nicht weiter ansteigt. Der Einsatzzpunkt der Sättigung ist jedoch um den Wert der Threshold-Spannung verschoben. In einer realen Kennlinie, wie sie in Abbildung 2.9a gezeigt ist, sind die Sättigungsbereiche zum Teil weniger deutlich ausgeprägt, da sie von einem zusätzlichen ohmschen Strom überlagert werden.

Die zweite Charakteristik stellt die Übertragungskennlinie (Abbildung 2.9b) dar. Hier wird der Drain-Strom I_D gegenüber der Gate-source-Spannung U_{GS} aufgetragen. Somit entspricht die Übertragungskennlinie einem Schnitt parallel zur I_D -Achse durch das obige Ausgangskennlinienfeld. Für die Auswertung ist es meistens ausreichend, nur die Übertragungskennlinie aus dem Sättigungsbereich der Ausgangskennlinien zu betrachten, da dort die maximale Steigung vorliegt. Normalerweise wird hierfür die Übertragungskennlinie bei der höchsten Drain-source-Spannung gewählt.

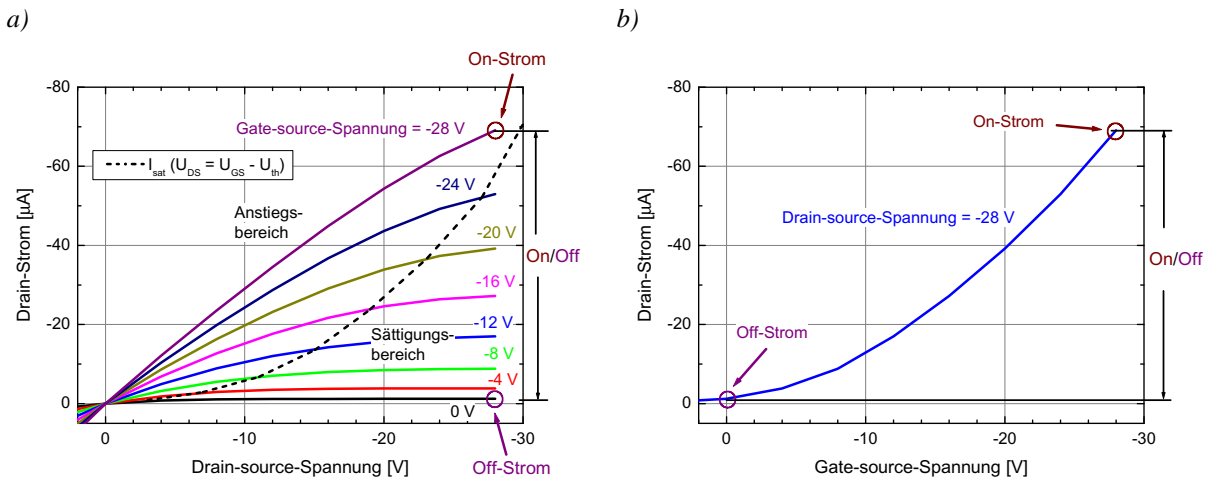


Abbildung 2.9: Kennlinien zur Charakterisierung eines Feldeffekttransistors: a) die Ausgangskennlinie und b) die Übertragungskennlinie.

Die Ströme von Feldeffekttransistoren lassen sich durch die mathematischen Gleichungen der Modelle von Sah und Shichman-Hodges annähern [4, 38, 39]. Es konnte gezeigt werden, dass die Modelle auch sehr gut auf die Ströme von PFETs zutreffen [40]. Die Grundannahme dieser mathematischen Beschreibung ist, dass die Struktur Gate/Isolator/leitender Kanal im Halbleiter als einfacher Kondensator beschrieben werden kann, der durch Spannungsänderungen zwischen Gate und Source geladen bzw. entladen werden kann. Da der Kanal die Gegenelektrode des Kondensators darstellt, wird die eingebrachte Ladungsmenge pro Fläche von der Spannung der Gate-Elektrode und den Materialkonstanten der Isolatorschicht bestimmt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit und die geometrischen Transistorparameter bestimmen über den Faktor K den Drain-Strom.

⁴Dieser Bereich wird auch *linearer Bereich* genannt, da der quadratische Term für kleine Drain-source-Spannungen linear genähert werden kann [38].

Diese Annahmen⁵ führen zu den folgenden Gleichungen:

$$\text{Anstiegsbereich: } I_D = K U_{DS} \left(U_{GS} - U_{th} - \frac{U_{DS}}{2} \right) \quad U_{DS} \leq (U_{GS} - U_{th}) \quad (2.1)$$

$$\text{Sättigungsbereich: } I_D = \frac{K}{2} (U_{GS} - U_{th})^2 \quad U_{DS} \geq (U_{GS} - U_{th}) \quad (2.2)$$

$$\text{mit: } K = \frac{\mu \varepsilon_0 \varepsilon_r W}{d_{ox} L} \quad \text{für beide gilt: } U_{GS} \geq U_{th}$$

Die Variablen ε_r und d_{ox} entsprechen der Dielektrizitätszahl und der Dicke der Isolatorschicht. Gleichung 2.1 beschreibt den Anstiegsbereich der Ausgangskennlinie aus Abbildung 2.9a bis zum Sättigungspunkt. Mit Gleichung 2.2 wird der Sättigungsstrom der Ausgangskennlinie beschrieben sowie die Übertragungskennlinie aus Abbildung 2.9b. Demnach steigt der gesättigte Drain-Strom quadratisch mit der Gate-source-Spannung an.

Ausgewählte Kenndaten

Für die Untersuchung der Stabilität von Transistoren ist es notwendig, aus den Kennlinien einzelne Kenndaten zu extrahieren, um die Degradation der Transistoren quantitativ bewerten zu können. Solche Kenndaten sind:

(a) On- und Off-Ströme Aus den Graphen in Abbildung 2.9 lassen sich die On- und Off-Ströme der Transistoren nach den Gleichungen 2.3 bestimmen. Dabei handelt es sich um die Drain-Ströme bei festgelegten Spannungswerten für U_{DS} und U_{GS} . Für diese Festlegung gibt es keine allgemein gültige Vorschrift, so dass hier Werte gewählt wurden, die den Bedürfnissen der Schaltungstechnik entsprechen [40].

$$I_{On} = I_D \Big|_{|U_{DS}|=|U_{GS}|=\text{maximal}} \quad I_{Off} = I_D \Big|_{|U_{DS}|=\text{maximal}, U_{GS}=0 \text{ V}} \quad (2.3)$$

Der On-Strom entspricht dem Drain-Strom bei der maximal angelegten Drain-source-Spannung sowie der maximalen Gate-source-Spannung. Dabei wurde darauf geachtet, dass diese maximalen Spannungen gleich groß waren. Theoretisch stellt es den Übergang zum Sättigungsstrom dar, wenn eine Threshold-Spannung von 0 V vorliegt. In vielen Versuchen wurde $U_{DS} = U_{GS} = -30 \text{ V}$ gewählt. Der Off-Strom wurde ebenfalls bei der maximalen Drain-source-Spannung genommen aber bei einer Gate-source-Spannung von 0 V. Bei einer positiven Threshold-Spannung kann es vorkommen, dass der Off-Strom relativ hoch ist. Die 0 V wurden bewusst in Bezug auf integrierte Schaltungen gewählt, denn dabei stehen normalerweise keine bipolaren Spannungen zur Verfügung. Diese Festlegung ist besonders zu beachten, wenn die Off-Ströme von verschiedenen Arbeiten miteinander verglichen werden.

⁵In den genannten Modellen [4, 38, 39] ist noch zusätzlich der Term der Early-Spannung $\left(1 + \frac{U_{DS}}{U_A}\right)$ enthalten. Er wurde bewusst vernachlässigt, da er erst bei sehr hohen Drain-source-Spannungen zum Tragen kommt.

Beide Stromwerte sind von der Qualität der Halbleitermaterialien abhängig und beinhalten somit Materialparameter. So wird der On-Strom direkt von der Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt. Umgekehrt kann somit unter Beibehaltung sonstiger Randbedingungen der On-Strom näherungsweise als Maß für die Beweglichkeit genommen werden. Der Off-Strom hingegen wird beispielsweise von dem Grad der Verunreinigung des Halbleiters beeinflusst. Er beschreibt somit näherungsweise die Effekte, die aus der Existenz von Dotierungen und Haftstellen auf den Drain-Strom folgen.

(b) On- und Off-Kennlinien Bei einigen Messungen ist es ausreichend, nur die Kennlinien zu betrachten, aus denen die On- und die Off-Ströme ermittelt werden. Um sie eindeutig zu benennen, werden sie in Analogie zu den On- und Off-Strömen als On- und Off-Kennlinien bezeichnet.

(c) On/Off-Verhältnis Das On/Off-Verhältnis entspricht der Relation zwischen dem On- und dem Off-Strom. Damit beschreibt es die Verstärkung des Transistors vom ausgeschalteten zum eingeschalteten Zustand. Das On/Off-Verhältnis ist somit:

$$On/Off = \frac{I_{On}}{I_{Off}} \quad (2.4)$$

Für die Spannungen, bei denen die Ströme genommen werden, gelten wiederum keine eindeutigen Vereinbarungen. Bei PFETs mit hohem positivem Threshold ist es daher möglich, durch positive Gate-source-Spannungen deutlich höhere On/Off-Verhältnisse zu erreichen. Für einen Vergleich verschiedener Arbeiten ist es somit notwendig, die angelegten Spannungen bei beiden Strömen zu beachten. Da der Off-Strom reziprok in das Verhältnis eingeht, wirken sich absolute Änderungen in den Strömen unterschiedlich auf das Verhältnis aus. Für diese Arbeit wurde das On/Off-Verhältnis aus den oben beschriebenen Strömen berechnet, die bei der maximalen Gate-source-Spannung für den On-Strom und bei 0 V für den Off-Strom genommen wurden.

Polymere Transistoren erreichen üblicherweise geringere On/Off-Verhältnisse, als sie in der Siliziumtechnik zu erwarten sind. So wurden bei den verwendeten PFETs Verhältnisse von 100 bis 1000 gemessen. Dies ist allerdings völlig ausreichend, um daraus integrierte, logikfähige Schaltungen herzustellen [40].

(d) Threshold-Spannung In den Gleichungen 2.1 und 2.2 entspricht die Threshold-Spannung U_{th} der Gate-source-Spannung, bei welcher der Transistor einschaltet. Die Ermittlung ihres Wertes ist nicht eindeutig definiert. Da der Einschaltvorgang nicht abrupt stattfindet, ist in der Kennlinie nur ein Übergangsbereich zu bestimmen (Abbildung 2.9b). Um jedoch einen für die Kennlinienberechnung notwendigen Wert zu erhalten, wird hier das in der anorganischen Halbleitertechnik übliche Verfahren der Extrapolation eingesetzt: Der Drain-Strom sollte gegenüber der Gate-source-Spannung nach Überschreiten der Threshold-Spannung einen quadratischen Anstieg aufweisen, wie in Gleichung 2.2 zu erkennen ist. Daher wird durch eine quadratwurzelförmige Auftragung des Drain-Stromes als Funktion der Gate-source-Spannung dieser Anstieg linear. In Abbildung 2.10 ist dies für eine gemessene Kurve

gezeigt. Extrapoliert man die so erhaltene Gerade nach $I_D = 0$, so erhält man die Threshold-Spannung als Abszisse.

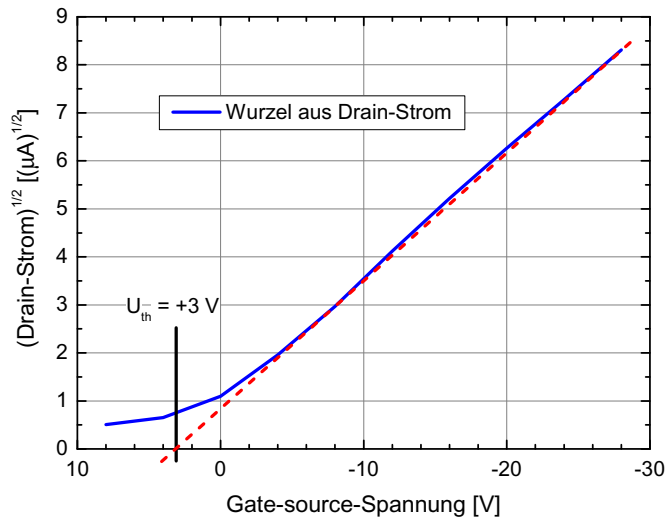


Abbildung 2.10: Bestimmung der Threshold-Spannung aus der wurzelförmigen Auftragung der Übertragungskennlinie. Der lineare Anstieg im Graph wird bis zur x-Achse verlängert, wo der Schnittpunkt die Threshold-Spannung bestimmt.

In der Polymerelektronik ist dieser Wert oft positiv, da die Restleitfähigkeit des Halbleitermaterials aktiv durch eine positive Spannung an der Gate-Elektrode verringert werden kann. Dabei werden intrinsische Ladungsträger, die permanent im Halbleiter vorhanden sind, aus dem Kanalbereich gedrängt.

(e) Feldeffektbeweglichkeit Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ beschreibt den Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit v der Ladungsträger bei einem angelegten elektrischen Feld E .

$$v = \mu E \quad (2.5)$$

Die Beweglichkeit ist ebenfalls in den beiden beschriebenen Gleichungen 2.1 und 2.2 enthalten. Damit bietet sich die Möglichkeit, diesen Wert aus den Kennlinien zu bestimmen [4, 38, 39]. Um hervorzuheben, dass der Wert auf diesem Wege gewonnen wurde, wird er als Feldeffektbeweglichkeit bezeichnet. Die Volumenbeweglichkeit ist im Gegensatz zu dieser Feldeffektbeweglichkeit ein Materialparameter, der beispielsweise nicht von der angelegten Gate-source-Spannung abhängig sein sollte. Da die Feldeffektbeweglichkeit aus der Messung von Transistoren bestimmt wird, ist dieser Wert von den Bauteileigenschaften wie z.B. der Polarisierung des Isolators und der Halbleiterschichtdicke beeinflusst [40]. So konnte teilweise eine Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Gate-source-Spannung beobachtet werden [41].

Die Feldeffektbeweglichkeit ergibt sich aus Gleichung 2.1 durch Differenzieren nach der Drain-source-Spannung oder aus Gleichung 2.2 durch Differenzieren nach der Gate-source-Spannung:

$$\text{aus Gleichung 2.1:} \quad \mu = \frac{\partial I_D}{\partial U_{DS}} \frac{L}{W} \frac{d_{ox}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{1}{(U_{GS} - U_{th} - U_{DS})} \quad (2.6)$$

$$\text{aus Gleichung 2.2:} \quad \mu = \frac{\partial I_D}{\partial U_{GS}} \frac{L}{W} \frac{d_{ox}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{1}{(U_{GS} - U_{th})} \quad (2.7)$$

$$\text{mit der Einheit:} \quad [\mu] = \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$$

In der Praxis bietet sich damit die Möglichkeit, mit Gleichung 2.6 die Feldeffektbeweglichkeit aus dem Anstiegsbereich der Ausgangskennlinie und mit Gleichung 2.7 aus der Übertragungskennlinie zu bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass die Bedingung $U_{DS} \geq (U_{GS} - U_{th})$ bei der Übertragungskennlinie zu erfüllen ist. Für die Berechnungen muss der Wert der Threshold-Spannung bekannt sein. Da es für deren Bestimmung kein einheitliches Verfahren gibt, stellt sie eine Unsicherheit beim Vergleich von Feldeffektbeweglichkeiten aus verschiedenen Veröffentlichungen dar. Trotzdem bietet die Feldeffektbeweglichkeit einen guten Anhaltswert zur Beurteilung und für den Vergleich unterschiedlicher Bauelemente, da sie unabhängig von geometrischen Faktoren, Device- und Materialkonstanten ist wie beispielsweise den Kanalparametern, der Isolatorstärke und der Dielektrizitätskonstante. Ein direkter Rückschluss auf die Qualität des Halbleitermaterials ist aber daraus nur bedingt möglich, da bei der Bestimmung der Feldeffektbeweglichkeit aus den Kennlinien immer auch weitere Effekte des gesamten Bauteils im Wert enthalten sind wie z.B. die Polarisierung des Isolators.

Mit den in dieser Arbeit verwendeten Standardproben werden üblicherweise Feldeffektbeweglichkeiten von $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht. Die bisher höchsten Werte, die für polymere Halbleiter angegeben werden, sind $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [5] und $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [6]. Damit liegen sie im Bereich der Beweglichkeiten von amorphem Silizium. Kristallines Silizium zeigt etwa um 3 Größenordnungen höhere Beweglichkeiten.

(f) Gate-Leckströme Eine wichtige Voraussetzung für die Charakterisierung von Transistoren ist der elektrische Widerstand der Isolatorschicht, da ein Gate-Leckstrom die Messung der Bauteile verfälscht. Deshalb ist es eine Grundvoraussetzung, dass der Gate-Leckstrom mindestens eine Größenordnung kleiner ist als der Drain-Strom. Vor allem in Langzeitmessungen muss auf diesen Messwert geachtet werden, indem er entweder kontinuierlich mitverfolgt oder stichprobenartig kontrolliert wird.

2.3.2 Einfache integrierte Schaltungen

Der auf einzelne Transistoren folgende Entwicklungsschritt ist der Entwurf von integrierten Schaltungen. Dafür werden mehrere Transistoren miteinander verschaltet. Sind die Bauteile dafür alle einzeln kontaktiert, spricht man von einer hybriden Schaltung. Erst die gemeinsame Herstellung mehrerer, bereits verschalteter Bauteile wird als integriert bezeichnet.

Inverter

Die einfachste integrierte Schaltung ist der Inverter. Dabei werden zwei Transistoren derart verschaltet, dass ein am Eingang anliegendes Signal invertiert an den Ausgang gegeben wird. In Abbildung 2.11a ist

eine Inverterschaltung als ein wesentlicher Teil eines Ringoszillators zu sehen. Der Eingangspegel U_{ein} ist die Spannung gegenüber der Masse GND , die entweder der Versorgungsspannung U_b entspricht und damit auf *High* liegt oder mit 0 V auf *Low* liegt. Bei einem High-Signal am Eingang öffnet der untere Transistor und der Ausgang liegt auf Masse, so dass der Ausgangspegel U_{aus} Low entspricht. Im umgekehrten Fall, wenn am Eingang ein Low-Signal anliegt, schließt der untere Transistor, und am Ausgang fällt im unbelasteten Zustand die Versorgungsspannung ab, die einem High-Signal entspricht. Schaltungstechnisch besteht die Möglichkeit, den oberen Transistor durch einen Widerstand zu ersetzen, da der eingezeichnete FET nahezu als solcher agiert. Für den Wert der Ausgangsspannungen ist das Geometrie-Verhältnis der beiden Transistoren entscheidend. So darf der Widerstand des oberen Transistors des Inverters in Abbildung 2.11a für den Fall, dass der untere Transistor geschlossen ist, nicht zu groß sein, da sonst die Ausgangsspannung deutlich kleiner als die Versorgungsspannung ist und nur ein kleiner Strom am Ausgang fließen kann. Für den anderen Fall, dass der untere Transistor geöffnet ist, muss der Widerstand des oberen Transistors deutlich größer als der Widerstand des geöffneten unteren Transistors sein, da ansonsten der größte Teil der Versorgungsspannung über dem unteren Transistor abfällt und die Ausgangsspannung nicht unter diesen Wert sinken kann. Aufgrund dieser Gesichtspunkte müssen das geometrische Verhältnis und die Kenndaten der Transistoren gewählt werden.

Werden in einer Schaltung mehrere Inverter benötigt, so müssen sie die wichtige Voraussetzung der *Logikfähigkeit* erfüllen. Damit ist gemeint, dass die Amplitude des Ausgangssignals eines Inverters im Vergleich zu seinem Eingangssignal nicht kleiner sein darf, da ansonsten das Signal beim Durchlaufen mehrerer Stufen völlig verschwinden würde. Zusätzlich müssen die High- und Low-Pegel am Ausgang der Inverter die gleichen Werte erreichen wie an ihrem Eingang, da sonst eine sukzessive Verschiebung des Signals auftritt bis zu dem Punkt, an dem es nicht mehr richtig von den darauf folgenden Inverterstufen erkannt wird. Die Eigenschaft der Logikfähigkeit ist eine Grundvoraussetzung für die Konstruktion komplexer Schaltungen, wie z.B. UND-Gatter, ODER-Gatter und Zähler.

Der Wert des Ausgangssignals eines Inverters hängt direkt von den Kenndaten der beiden Transistoren ab. Ändern sich diese durch Alterungs- oder Ermüdungseinflüsse, kann die Eigenschaft der Logikfähigkeit verloren gehen. Dieses ist z.B. möglich, wenn die Off-Ströme der Transistoren im Inverter steigen und die benötigten Niveaus der Ausgangsspannungen nicht mehr erreichen. Wenn anders herum z.B. durch Alterung die Off-Ströme sinken und die Sättigung der Ausgangskennlinien der Transistoren deutlicher wird, womit sich das Sperrverhalten der Transistoren verbessert, kann die Logikfähigkeit schon bei niedrigeren Eingangsspannungen erreicht werden.

Ringoszillator

Aus einer Zusammenschaltung von logikfähigen Invertern kann ein Ringoszillator hergestellt werden. Dabei handelt es sich um eine einfache, aber grundsätzliche Schaltung. Funktioniert diese, so ist damit gezeigt, dass sich mit der verwendeten Technik auch komplexere Schaltungen realisieren lassen. In Abbildung 2.11a ist ein Schaltbild eines 5-stufigen Ringoszillators gezeigt. Dabei entspricht jede Stufe einem Inverter. Prinzipiell können aus mindestens 3 Invertern und allen höheren ungeraden Inverteran-

zahlen funktionierende Ringoszillatoren entworfen werden. Die Inverter werden dabei so verbunden, dass ihr Ausgang mit dem Eingang des nächsten Inverters verbunden ist. Der Ring wird geschlossen, indem auch auf diese Weise der letzte Inverter mit dem ersten verbunden ist, wie in Abbildung 2.11a gezeigt. Sichtbar wird das darin umlaufende Signal durch einen Auskoppeltransistor, der das Signal ohne Leistungsverlust an ein Messgerät weiter gibt.

In Abbildung 2.11b ist ein Foto eines funktionierenden 5-stufigen Polymerringoszillators gezeigt. Sein Layout entspricht der in Abbildung 2.11a gezeigten Schaltung. Da es für die Funktion des Ringoszillators notwendig ist, die Eingänge mit den Ausgängen verbinden zu können, müssen in der Herstellung Durchkontakte zwischen der Gate- und der Drain-source-Ebene möglich sein.

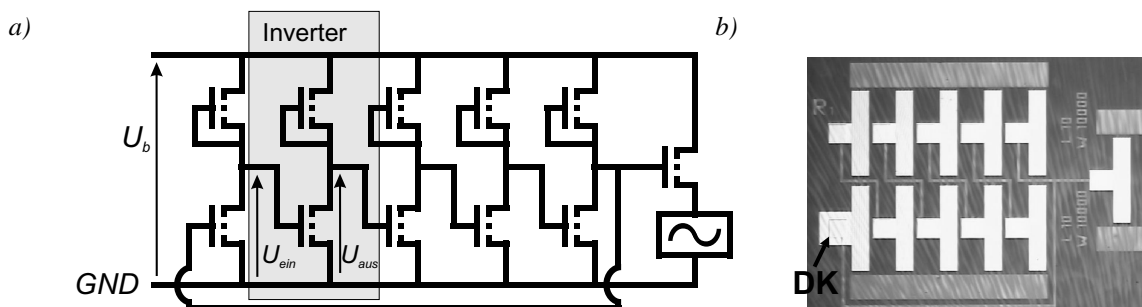


Abbildung 2.11: a) Schaltplan eines 5-stufigen Ringoszillators. Herausgehoben ist ein Inverter als Grundbestandteil des Ringoszillators. U_{ein} und U_{aus} bezeichnen die Eingangs- und Ausgangsspannung des Inverters, U_b die Versorgungsspannung des Ringoszillators. Auf der rechten Seite befindet sich der Auskoppeltransistor, der mit dem Messgerät verbunden ist. b) Foto eines integrierten polymeren Ringoszillators. In gleicher Weise wie im Schaltplan von Bild a sind die einzelnen Transistoren angeordnet. Die dünnen Leitungen verbinden die Ausgänge der Inverterstufen mit den Eingängen der nachfolgenden Stufen. Die hellen Stellen sind die Gate-Elektroden, die über den Fingerstrukturen der Drain- und Source-Elektroden liegen. DK bezeichnet eine der Durchkontaktierungen, mit denen die Gate-Ebene mit der Drain-source-Ebene elektrisch verbunden ist. Der freistehende Transistor auf der rechten Seite ist der Auskoppeltransistor, der an ein Messgerät angeschlossen wird.

Der Ringoszillator bietet sich für Stabilitäts- und Lebensdauertests an, da er die einfachste integrierte Schaltung darstellt, die ein selbst erzeugtes Signal ausgibt. Zusätzlich reagiert das Auskoppelsignal sehr sensibel auf Änderungen in den einzelnen Transistoren. Vor allem sein Dauerbetrieb ermöglicht eine Bewertung der Zuverlässigkeit der verwendeten Elektronik. Er bietet ein vollständiges Bauteil, das auch eigenständig innerhalb einer Schaltung verwendet werden kann wie z.B. als Taktgeber.

Funktionsweise eines Ringoszillators

Nach dem Erreichen einer minimalen Versorgungsspannung U_b kommt es in den Inverterstufen des Ringoszillators zu einem Übergang von einem elektronisch undefinierten Zustand zu einem definierten Zustand. Dieser Übergang findet statt, wenn der Signalpegel an allen FET-Eingängen ausreicht, die

nachfolgenden Inverterstufen anzusteuern. Die ständige Umkehrung des Signals von Inverterstufe zu Inverterstufe erzeugt eine wandernde Oszillation. Da nach einem kompletten Durchlauf aller Inverter das resultierende Signal wieder der ersten Stufe zugeführt wird, entsteht ein oszillierendes Signal, das im Ring der Inverter umläuft. Wie man leicht sieht, erklärt das die ungerade Anzahl an Invertern. Durch eine Erhöhung der Versorgungsspannung stabilisiert sich das Signal. Da so die Stufen schneller geladen werden, steigt damit auch die Frequenz.

Zur Messung der entstandenen Oszillation liegt der Ausgang des letzten Inverters zusätzlich auf dem Gate-Kontakt eines Auskoppeltransistors, ohne die Oszillation wesentlich zu stören, da dem Ring keine Ladung entzogen wird. Damit ändert sich der Drain-Strom des Auskoppeltransistors im gleichen Takt und mit proportionaler Amplitude wie das umlaufende Signal. Dieser Drain-Strom kann dann über einen Stromverstärker mit einem 50- Ω -Widerstand detektiert, auf einem Oszilloskop dargestellt und nach Frequenz und Peak-to-peak-Strom über längere Zeit analysiert werden.

Ausgangssignal und Kenndaten

Ein derart gemessenes Ausgangssignal ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Hier ist es möglich, die Frequenz f als den wichtigsten Parameter des Ringoszillators herauszulesen. Sie hängt zum einen vor allem von den gewählten Geometrien und der Verschaltung der Transistoren ab, wie beispielsweise den Kanalparametern, sowie von der angelegten Versorgungsspannung. Zum anderen ist sie auch durch die Materialeigenschaften des verwendeten Leiters, Halbleiters und Isolators beeinflusst, wie z.B. der Leitfähigkeit und der Beweglichkeit. Auch ungewollte Kapazitäten, so genannte *parasitäre Kapazitäten*, begrenzen die maximal erreichbare Frequenz.

Ein Parameter, der aus der Frequenz und der Anzahl der Inverterstufen errechnet werden kann, ist das sogenannte *Stage-delay*, also die Verzögerung pro Inverterstufe, die der Dauer entspricht, die ein Inverter benötigt, bis sein Eingangssignal invertiert ist und am Ausgang genügend groß anliegt, um weiter geschaltet zu werden. Man erhält sie als Quotient der Schwingungsdauer durch die doppelte Anzahl der Inverterstufen. Die Stufen müssen zweifach gezählt werden, da innerhalb einer vollständigen Schwingung die Inverter für die positive und die negative Halbwelle umgeschaltet werden müssen.

Das Ausgangssignal entspricht dem modulierten Strom des Auskoppeltransistors. Wichtige Parameter des Modulationsstromes sind die Lage seiner Umkehrpunkte. Hieraus wird die Höhe der Modulation bestimmt, die in Abbildung 2.12 als *Peak-to-peak-Strom* I_{pp} bezeichnet ist. Um aus dem Modulationsstrom auf das im Ringoszillator umlaufende Spannungssignal zu schließen, muss der Strom anhand des Ausgangskennlinienfelds des Auskoppeltransistors umgerechnet werden. Eine andere Möglichkeit ist, die Spannung direkt im Ringoszillator mit einem sehr hochohmigen Messgerät zu bestimmen.

Aus dem Ausgangssignal kann ebenfalls die Form der Oszillation abgelesen werden. Diese hängt dabei unter anderem von der Anzahl der verwendeten Inverterstufen ab. Es ist beispielsweise möglich, sinusförmige oder rechteckförmige Oszillationen zu erzeugen.

Ein zusätzlicher Kennparameter, der nicht aus dem Ausgangssignal heraus gelesen werden kann, ist die Einsatzspannung. Diese ist als die minimale Versorgungsspannung definiert, die nötig ist, da-

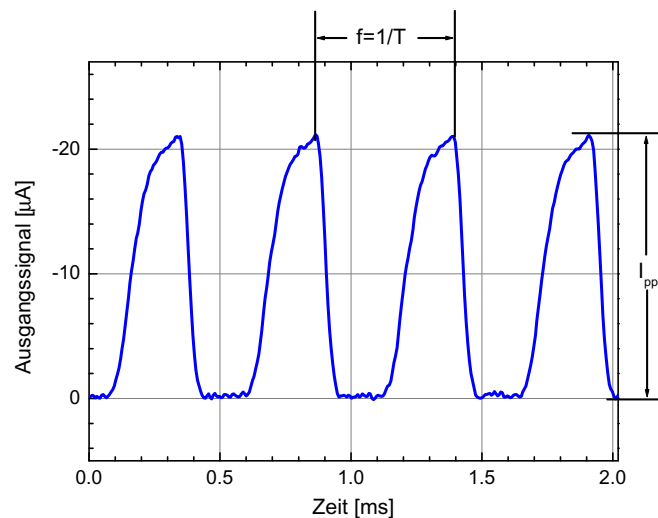


Abbildung 2.12: Ausgangssignal eines 7-stufigen Ringoszillators mit Level-shifter. Die Versorgungsspannungen sind +15 V und -35 V. Aus dem Graph lassen sich die Frequenz f und der Peak-to-peak-Strom I_{pp} ablesen.

mit der Ringoszillator zu schwingen beginnt. Sie ist vom Schaltungsdesign abhängig und damit vom On/Off-Verhältnis der Transistoren im Ringoszillator. Erst wenn mit steigender Versorgungsspannung das Verhältnis größer wird und die Inverter genügend stark ein- und ausschalten, kann sich eine stabile Schwingung ausbilden.

Aufgrund spezieller Material- bzw. Deviceparameter wie z.B. Threshold-Spannung oder Off-Strom kann es nötig sein, die Spannungsniveaus der Inverterstufen zu verschieben. Das ist mit Hilfe eines *Level shifter* (Pegelumsetzer) möglich. Dieses spezielle Schaltungskonzept verschiebt die Spannungen am Ausgang der Inverter derart, dass sie zum Eingang der nächsten Inverter passen. In einem Ringoszillator wird dazu die doppelte Anzahl von Transistoren und zusätzlich eine positive Versorgungsspannung benötigt. Für das gemessene Ausgangssignal bedeutet dieses, dass seine Lage relativ zur Nulllinie verschoben wird.

Die Funktion eines Ringoszillators ist abhängig von den Kenndaten seiner Transistoren und Inverter. Ändern sich diese Kenndaten z.B. aufgrund von Alterungs- oder Ermüdungseffekten, so wird es zum Teil im Ausgangssignal sichtbar. Sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit des Halbleitermaterials, so fließt ein geringerer Ladestrom zwischen den Invertern, und die Kapazitäten an den Inverterausgängen können nicht mehr so schnell geladen werden. Als Folge davon sinkt die Frequenz des Ringoszillators. Als Bedingung gilt dabei, dass die Frequenz des Ringoszillators kapazitätsbegrenzt ist, was bei den geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten der organischen Elektronik meist der Fall ist. Steigt der Off-Strom der Transistoren und sinkt damit das On/Off-Verhältnis, können die Inverter ihre Logikfähigkeit verlieren. Das kann eventuell durch eine höhere Versorgungsspannung ausgeglichen werden, da damit das On/Off-Verhältnis steigt. Im umgekehrten Fall, wenn der Off-Strom sinkt, kann auch die Einsatzspannung der Oszillation sinken.

Anforderungen an Transistorkenndaten in Bezug auf integrierte Schaltungen

Eine einzige, für alle Anwendungen allgemein gültige Bewertung der Transistorkenndaten in Bezug auf spezielle Bauformen von integrierten Schaltungen ist nicht möglich. Jede Art der Anwendung benötigt spezielle integrierte Schaltung mit anderen Kenndaten.

Werden Anzeigeelemente wie z.B. aktive oder passive Displays angesteuert, so ist eine Elektronik gefordert, welche die einzelnen Elemente kontrastreich ein- und ausschaltet. Das Einschalten bedeutet für die Transistoren hohe On-Ströme und gute Beweglichkeitswerte für den Halbleiter, damit die relativ hohen Ströme der Displays überhaupt getrieben werden können. Das Ausschalten hingegen fordert von den Transistoren geringe Off-Ströme, da es sonst zu einem ungewollten Dauerleuchten der einzelnen Elemente kommt. Für die Ansteuerung von Displays sind also vor allem hohe On/Off-Verhältnisse gefordert.

Im Gegensatz dazu benötigt die Ansteuerelektronik für Sensoren hauptsächlich gute Off-Ströme, um schon geringste Änderungen im Steuerstrom zu bemerken. Je niedriger der Off-Strom, desto empfindlicher ist der Sensor.

Ein drittes Beispiel sind RFID-Tags. Bei ihrer Realisierung ist eine niedrige Versorgungsspannung der Elektronik nötig, da diese Bauteile keine eigene Stromversorgung besitzen. Für die Versorgung verwenden sie die Energie aus dem eingestrahnten elektromagnetischen Feld, die mit größer werdender Entfernung abnimmt. Um große Reichweiten zu erzielen, ist somit eine gute Verstärkung der Transistoren auch schon bei kleiner Betriebsspannung erforderlich, die wiederum im On/Off-Verhältnis sichtbar wird.

Kapitel 3

Messbedingungen und Messaufbauten

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die angewendeten Messmethoden und die gewählte Untersuchungsreihenfolge aufgezeigt. Im zweiten Teil folgt eine kurze Erläuterung der verwendeten Aufbauten. Dabei wird auch auf die speziell für die Versuche entwickelten Hilfsmittel eingegangen.

3.1 Messbedingungen zur Stabilitätsbestimmung

Bei der Auswahl der Messbedingungen, unter denen die Alterung bzw. Ermüdung gemessen werden soll, wurde ein Einsatz der Polymerelektronik im Alltag berücksichtigt. So wurden in der Hauptsache Umweltfaktoren als Einflussfaktoren gewählt, denen eine Elektronik in realistischen Anwendungen ausgesetzt ist. Dabei handelt es sich um die Bestrahlung mit Licht, den Einfluss der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit. Des Weiteren ist in einem realistischen Betrieb auch noch der Faktor Betriebsspannung zu berücksichtigen, der ebenfalls zu einem deutlichen Ermüdungseffekt führen kann.

Ein wichtiger Punkt ist die Registrierung von Alterungserscheinungen. Die Funktionsfähigkeit eines Bauteils kann dabei nur als Grundvoraussetzung angesehen werden. Die Änderungen der Kenndaten bieten die wichtigsten Messwerte, die an fertigen Bauteilen untersucht werden können. Die erzielten Ergebnisse beziehen sich dabei jeweils auf die kompletten Aufbauten. Das bedeutet, bei funktionierenden Bauteilen bezieht sich die Stabilität auf das gesamte Bauteil, also auf das Zusammenspiel aller beteiligten Schichten. Es ist nur eingeschränkt möglich, von einem Alterungs- oder Ermüdungsverhalten einer isolierten Schicht auf das Verhalten des gesamten Bauteils zu schließen. Vor allem Übergänge und Kontaktphänomene zwischen den Schichten sind entscheidend für die elektrischen Eigenschaften.

Alterung und Ermüdung

Alle Untersuchungen wurden, soweit dies sinnvoll erschien, grundsätzlich unter den beiden Aspekten Alterung (*shelf life*) und Ermüdung (*operation lifetime*) betrachtet. Dabei bedeutet Alterung, dass die Bauteile für eine bestimmte Zeit gelagert werden, ohne sie während dieser Zeit in Betrieb zu nehmen. Um die jeweiligen Veränderungen an den Bauteilen bestimmen zu können, wurden vor einer Lagerung die elektrischen Kennlinien aufgenommen, normalerweise sofort nach der Herstellung. Am Ende der Alterungs-

zeit und teilweise auch in Zwischenintervallen wurden die Proben erneut gemessen und die erhaltenen Kenndaten mit den ursprünglichen verglichen. Es wurde darauf geachtet, dass eine übermäßige Beanspruchung der Proben durch zu viele Messzyklen vermieden wurde. Die Ermüdung bezieht sich auf das Verhalten der Bauteile, während sie betrieben werden. Damit wirkt auf sie durch die elektrische Spannung eine zusätzliche Belastung. Solche Versuche können erst sinnvoll durchgeführt werden, nachdem eindeutige Erkenntnisse zur Alterung vorliegen. Ansonsten ist eine Trennung der Alterungsphänomene und der Ermüdungserscheinungen nicht eindeutig möglich. Zur Aufklärung der bei den Alterungs- und Ermüdungsmessungen auftretenden Effekte folgten Versuche an beteiligten Schichten oder direkt an den Ausgangsmaterialien. Da aus Einzelereignissen keine sichere Aussage über eine Degradation der Bauteile folgen kann, wurden bei allen Versuchen mehrere Bauteile untersucht und daraus Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt.

3.1.1 Versuche unter Umgebungsbedingungen

Messungen zur Alterung und Ermüdung wurden zuerst unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Das bedeutet, die Bauteile wurden im Labor unter Normalatmosphäre, also nicht in einer Glovebox, vermessen. Da die Bauteile unverkapselt aufbewahrt wurden, waren die Funktionsschichten der normalen Laborluft ausgesetzt und somit auch den jahreszeitlichen Schwankungen der Luftfeuchtigkeit unterworfen, wie sie z.B. zwischen Sommer und Winter vorkommen. Bei Langzeitmessungen wurde im Allgemeinen eine direkte Lichteinstrahlung auf die Proben vermieden.

Die Umgebungsbedingungen wurden gewählt, um einen grundsätzlichen Einblick in die Stabilität der Bauteile und Schichten zu bekommen. Erwartet wurde dabei, dass es bei der Alterung sowie der Ermüdung zu erheblichen Veränderungen der Bauteileigenschaften kommen würde. Ziel dieser Messungen war die Charakterisierung der Alterung und Ermüdung unter Umgebungsbedingungen.

Als Bauteile wurden zuerst einzelne Transistoren gewählt. Dauertests zur Ermüdung wurden bei konstanten Drain-source-Spannungen durchgeführt, und das Gate-source-Potential wurde mit einem oszillierenden Rechtecksignal angesteuert. Damit wurde der Transistor ständig an- und ausgeschaltet. Nach den Messungen an einzelnen Transistoren wurde ihr Zusammenspiel in integrierten Schaltungen untersucht, indem Ringoszillatoren vermessen wurden. Im Gegensatz zu den Transistoren war die Messung der Ringoszillatoren einfacher zu realisieren, da nach Übersteigen der Einsatzspannung die Bauteile eine dauerhafte Oszillation zeigten und so deren Frequenz und Amplitude über einen Stromverstärker gemessen werden konnten.

3.1.2 Hohe Betriebsspannung

Eine höhere Belastung wurde durch eine gesteigerte Betriebsspannung erzeugt. Dabei lag an den Kontakten der Transistoren eine mehrfach höhere Spannung als die Betriebsspannung an. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Frage gelegt, welche Schicht oder welche Grenzfläche ermüdungsbedingte Veränderungen aufweist. Nach deren Identifizierung wurde nach dem Mechanismus der Degradation gesucht, um Gründe für das Bauteilversagen sowie Maßnahmen zu dessen Verhinderung aufzufinden.

3.1.3 Lichteinwirkung

Als wichtiger Umweltfaktor wurde der Einfluss von Lichtstrahlung auf die Bauteile behandelt. Da viele Polymere durch elektromagnetische Strahlung zerstört werden, war eine deutliche Degradation in Form eines möglichen Ausbleichens der Halbleiterschicht zu erwarten.

Dazu wurde zuerst der lichtinduzierte Photostrom vermessen, um seinen Einfluss auf die bei der Degradationsmessung auftretenden Ströme zu bestimmen. Des Weiteren wurden die elektrischen Eigenschaften gealterter Bauteile ermittelt, nachdem diese mehrfach einer starken Lichtbestrahlung im Sonnensimulator ausgesetzt waren. Die Bauteile wurden aktiv auf Raumtemperatur gekühlt, um Degradationseffekte durch mögliche Temperaturerhöhung auszuschließen. Parallel dazu wurde die spektrale Abhängigkeit der Photobleichung quantifiziert, um den Teil des elektromagnetischen Spektrums einzugrenzen, der für die Auswirkungen verantwortlich ist.

3.1.4 Temperatureinwirkung

Die Umgebungstemperatur und deren Schwankung ist ein weiterer Faktor, dem eine Elektronik ausgesetzt ist. Auch hier wurde in den ersten Messungen das grundsätzliche Verhalten der Transistoren unter geänderten Temperaturen charakterisiert, indem Tieftemperaturmessungen durchgeführt wurden.

Nach der Charakterisierung wurde die gezielte schnelle Zerstörung der Bauteile bei sehr hohen Temperaturen untersucht. Durch Messungen bei Lagerung und Betrieb wurden hierfür die Belastungsgrenzen der Bauteile ermittelt und die entstandenen Zerstörungseffekte untersucht. Es wurden wiederum zuerst die betroffenen Schichten identifiziert und dann ihr Zerstörungsmechanismus geklärt.

Des Weiteren lag der Schwerpunkt auf einer langsamen Degradation bei erhöhten Temperaturen. Dabei wurden die einzelnen Prozessschritte systematisch so variiert, dass die verantwortliche Schicht zu bestimmen war. Danach wurde versucht, die identifizierten Alterungsphänomene durch die Temperatur zu beschleunigen und eventuelle Aktivierungsenergien zu ermitteln.

Formeln zur beschleunigten Alterung

Vor allem bei Bauteilen mit sehr langer Lebensdauer kann nicht abgewartet werden, bis diese unter normalem Betrieb versagen. Um lange Messzeiten zu umgehen, wird üblicherweise die Degradation, die für das Versagen eines Systems verantwortlich ist, durch Betrieb bei erhöhter Temperatur beschleunigt. Beeinflusst werden dadurch thermisch aktivierbare Prozesse, deren Wahrscheinlichkeit ν für die jeweilig betrachtete Reaktion wie folgt ausgedrückt werden kann [42, 43]:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.1)$$

Dabei steht E_a für die Aktivierungsenergie der ablaufenden Reaktion, k für die Boltzmann-Konstante und T für die absolute Temperatur in Kelvin. Die Konstante ν_0 ist die Sprungfrequenz, die weitere geschwindigkeitsbeeinflussende Faktoren beinhalten kann. ν_0 wird aber oft als schwächer von der Tem-

peratur abhängig angenommen als der Exponentialterm, und damit ergibt sich eine häufig gebrauchte Näherung für die Lebensdauer [43]:

$$\tau = A \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Hierbei ist A eine Konstante, die unter anderem von der Temperatur, Geometrie, Probengröße, Herstellung und Prüfmethode abhängt. Für unterschiedliche Degradationsmechanismen existiert jeweils ein Wertepaar (A, E_a) .

Der erwartete Verlauf ist eine exponentielle Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer von der reziproken Temperatur. Um zu demonstrieren, dass es sich tatsächlich um eine Arrhenius-Abhängigkeit eines Degradationsmechanismus handelt, werden die gemessenen Werte logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Ergibt sich dann eine Gerade, so kann daraus die Aktivierungsenergie berechnet werden. Diese Methode zur beschleunigten Alterung wird in vielen Bereichen angewendet, wie beispielsweise in der Halbleiter- und Mikroelektronik, für Dielektrika und Isolatoren, für Plastik und Polymere, sowie bei metallischer Diffusion [43].

3.1.5 Einwirkung von Feuchte

Ein wichtiger Umweltfaktor ist die Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft, deren Wert teilweise sehr deutlich z.B. in Abhängigkeit zur Jahreszeit variiert. Durchgeführt wurden derartige Versuche in einer Klimakammer, in der Temperatur und Luftfeuchtigkeit wählbar sind. Es wurden die Degradationsversuche unter Feuchte mit entsprechenden Temperaturversuchen ohne Feuchte verglichen, um eventuelle Auswirkungen der Feuchte zu separieren. In den Versuchsbedingungen wurden zwei spezielle Konfigurationen betrachtet. Die eine entsprach einer 60/100-Atmosphäre, was bedeutet, dass die Bauteile bei einer Temperatur von 60°C einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% ausgesetzt sind. Als weitere Versuchsbedingung wurde eine 85/85-Atmosphäre verwendet, d.h. die Bauteile waren einer Temperatur von 85°C und 85% relativer Feuchte ausgesetzt. Diese Bedingungen werden für Lebensdauermessungen verwendet, wenn hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien und Bauteile gestellt werden wie z.B. bei Epoxydverpackungen [44].

Da die eindringende Feuchte bei gleichzeitigem Betrieb der unverkapselten Bauteile zu einem elektrischen Kurzschluss führt, wurden Bauteile direkt mit Wasser in Berührung gebracht, um die Zerstörung durch das eindringende Wasser während des Betriebes zu untersuchen. Wiederum wurden die betroffenen Funktionsschichten identifiziert und der Degradationsmechanismus untersucht.

3.2 Messaufbauten zur Stabilitätsbestimmung

Für die Durchführung der Stabilitätsuntersuchungen an den Polymerelektronikbauteilen wurden verschiedene Messeinrichtungen aufgebaut. Zum Teil konnte dabei auf die in der Elektrotechnik üblichen Apparaturen zurückgegriffen werden. Um aber mehrere Bauteile effizient unter speziellen Umweltbe-

dingungen kontaktieren zu können, war es nötig, zusätzliche Messapparaturen zu entwickeln und aufzubauen.

3.2.1 Spitzenmessplätze

Die wichtigste Apparatur für eine elektrische Charakterisierung ist ein Spitzenmessplatz. Damit ist es möglich, verschiedenartige Bauteile schnell und einfach zu kontaktieren. Ebenso können darauf Langzeitmessungen unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden. In Abbildung 3.1 ist ein dafür aufgebauter Spitzenmessplatz gezeigt. Mittels Messnadeln werden die zu untersuchenden Bauteile kontaktiert. Bewegt werden die Nadeln über Positioniereinheiten (*Suess PH100*). Unterstützt wird die Kontaktierung durch ein Mikroskop, um auch kleine Strukturen erkennen zu können. Für die Messung einfacher Bauteile wie z.B. Transistoren wurden zwei Source-Measure-Units (*Keithley SMU 236/237*) verwendet. Gesteuert und ausgelesen wurden die SMUs über ein LabView-Programm, mit dem verschiedene Arten der Kennlinien automatisch aufgenommen werden konnten. Um eine größere Anzahl von Transistoren zu vermessen, kann die Probenhalterung computergesteuert verfahren werden. Dadurch ist es auch möglich, mehrere Bauteile vollautomatisch zu charakterisieren.

Für die Messung integrierter Schaltungen wie z.B. Ringoszillatoren werden ebenfalls Messnadeln zur Kontaktierung verwendet. Als Spannungsquelle dienen wiederum die Source-Measure-Units. Das alternierende Ausgangssignal des Ringoszillators wird von einem Stromverstärker (*Femto DLPCA-200*) gemessen und in ein Spannungssignal umgewandelt, das auf einem Oszilloskop (*Fluke 190er Serie*) dargestellt wird. Das Oszilloskop bietet neben dem Speichern der Spannungssignale oder dem Übertragen an einen Computer auch die Möglichkeit der Signalanalyse und der Signalspeicherung.



Abbildung 3.1: Spitzenmessplatz zur Kontaktierung der Bauteile über Messnadeln. Ein Mikroskop ermöglicht die Handhabung von sehr kleinen Bauteilstrukturen und die gleichzeitige optische Kontrolle während der Messung.

3.2.2 Sonnensimulator

Um den Einfluss von direkter Sonnenbestrahlung zu simulieren, wurde ein Sonnensimulator verwendet. Dieser besteht aus einer Metallhalogen-Lampe, die zur Bestrahlung der untersuchten Proben dient. Mit etwa 110 mW/cm^2 ist die Intensität der Lampe höher als die mittlere Strahlung der Sonne über das Jahr, die in unseren Breiten etwa 81 mW/cm^2 beträgt. Die Intensität zeigt eine sehr gleichmäßige spektrale Verteilung bis auf drei schmale Peaks bei den Wellenlängen 435 nm, 545 nm und 575 nm. Die Proben wurden in einem Abstand von etwa 15 cm bestrahlt und mit einem Peltier-Kühlelement auf einer konstanten Temperatur von 25°C gehalten, um eine Erwärmung durch die Lichteinstrahlung zu verhindern. Der gesamte Aufbau befindet sich innerhalb eines Labors und steht mit der Umgebungsluft in Kontakt. Damit sind die bestrahlten Proben über die gesamte Versuchszeit dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit der Laborluft ausgesetzt.

3.2.3 Temperaturmessplatz

Um erhöhte Temperaturen zu erzeugen, wurden verschiedene Öfen verwendet, deren Temperaturen bis 250°C verändert werden können. Die elektrische Messung der Bauteile wurde dabei in einem computergesteuerten Ofen (Vötsch 4004) durchgeführt, der in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Dabei werden die Temperaturen vom Messprogramm vorgegeben, so dass automatisch bei verschiedenen Einstellungen gemessen werden kann.



Abbildung 3.2: Computergesteuerter Ofen für die Erzeugung von Temperaturen zwischen -35°C und $+250^\circ\text{C}$.

Für die elektrische Kontaktierung der Bauteile unter variablen Temperaturen ist eine robuste Apparatur notwendig. Dafür wurde ein Kontaktigel entwickelt, der mit Hilfe von Federkontaktstiften, welche auf die Kontaktinseln gepresst werden, die Bauteile kontaktiert. Mit diesem Aufbau (Abbildung 3.3a) können bis zu 56 Transistoren gleichzeitig kontaktiert werden. Für die bei dieser Messung verwendeten Proben wird eine spezielle Strukturierungsmaske benötigt, bei der die Bauteile innen angeordnet sind. Nach außen führen die Leiterbahnen zu großen Kontaktinseln, die gut mit den Federkontaktstiften ge-

troffen werden können (Abbildung 3.3b). Um die Bauteile einzeln ansprechen zu können, werden die Leitungen über einen Mehrfachumschalter (*Siemens Scanner B8100*) mit zwei Spannungsquellen (*Keithley Source Meter 2400*) verbunden. Gesteuert wird die gesamte Messung durch ein LabView-Programm, das die Messwerte automatisch abspeichert. Somit ist es möglich, mehrfache Messungen über längere Zeiten automatisch ausführen zu lassen.

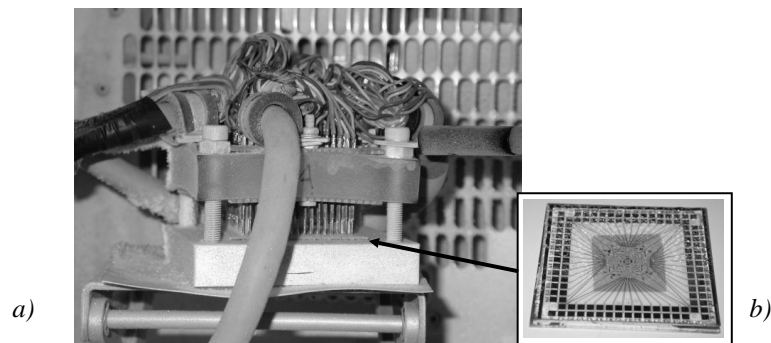


Abbildung 3.3: a) Kontaktigel zur Durchführung von Messungen unter hohen Temperaturen. Die Probe mit den Bauteilen befindet sich unter den Federkontaktstiften. b) Spezielles Maskenlayout für die Kontaktierung von Transistoren mit dem Kontaktigel. Die Transistoren befinden sich in der Mitte der Probe. Nach außen führen die Leitungen zu den Kontaktinseln, auf welchen die Federkontaktstifte aufsitzen.

3.2.4 Umweltsimulationskammern

Für die Erzeugung unterschiedlicher Umweltbedingungen wie z.B. erhöhte Luftfeuchtigkeit werden zwei verschiedene Geräte verwendet. Die in Abbildung 3.4a gezeigte Feuchtekammer (*HK 60*) erzeugt eine konstante 60/100-Atmosphäre, d.h. eine Temperatur von 60°C und eine relative Luftfeuchtigkeit von 100%. Die Feuchtigkeit wird dadurch erzeugt, dass der beheizbare Boden der Kammer mit Wasser bedeckt wird, welches innerhalb kurzer Zeit zu einer vollständig mit Wasser gesättigten Luft führt.

Um variable klimatische Bedingungen zu erzeugen, wird eine Klimakammer (*Weiss 500SB*) verwendet, die in Abbildung 3.4b gezeigt ist. Diese Kammer hat einen wählbaren Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 15% und 100% bei Temperaturen von 40°C bis 95°C. In den durchgeführten Versuchen wurde diese Kammer hauptsächlich mit einer 85/85-Atmosphäre eingesetzt, d.h. bei einer konstanten Temperatur von 85°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85%.

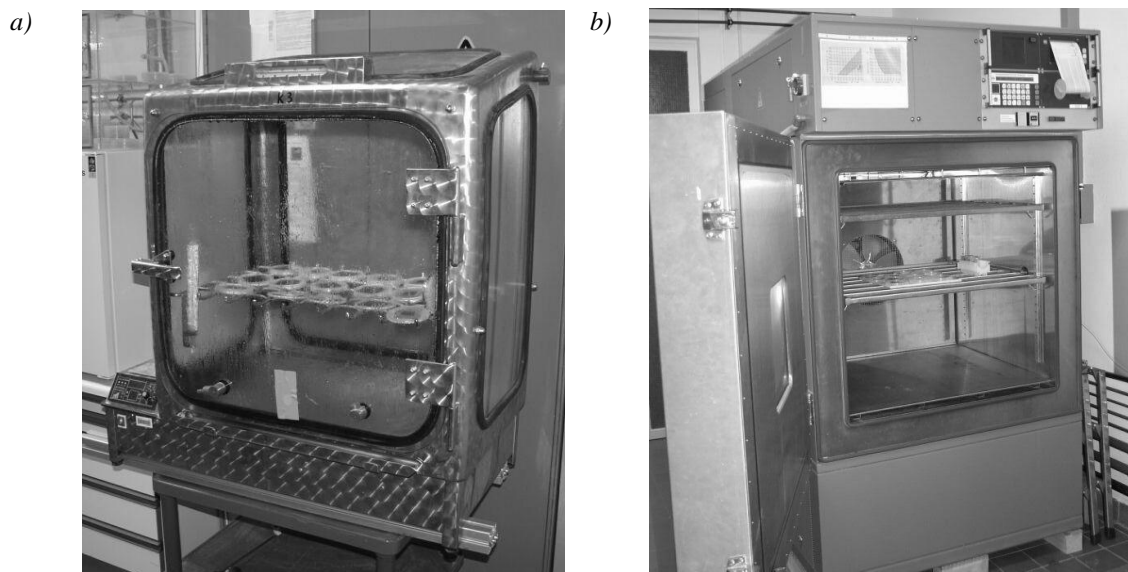


Abbildung 3.4: a) Feuchtekammer mit einer festen Temperatur von 60°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. b) Klimakammer für die Erzeugung unterschiedlicher Klimabedingungen wie z.B. 85°C und 85% relative Luftfeuchtigkeit.

Kapitel 4

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der gleichen Reihenfolge aufgeführt, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Zu Beginn werden die bei den Bauteilen auftretenden Streuungen der elektrischen Parameter bestimmt und die Stabilität in Bezug auf Alterung und Ermüdung unter Umgebungsbedingungen charakterisiert. In den darauf folgenden Abschnitten werden die Alterungs- und Ermüdungseffekte der Bauteile unter erhöhten Stressfaktoren untersucht.

4.1 Verhalten der Bauteile unter Umgebungsbedingungen

Schon in den ersten Versuchen zeigte sich, dass das verwendete Materialsystem unter Umgebungsbedingungen weit höhere Stabilität besitzt, als aufgrund der in Kapitel 1 erwähnten Veröffentlichungen zu erwarten war. Um diese Stabilität in Zahlen zu fassen, ist es notwendig, die in der Herstellung enthaltene Streuung der charakteristischen Ströme und Kenndaten zu bestimmen. Damit ist es erst möglich, sie von den alterungs- und ermüdungsinduzierten Effekten zu trennen.

4.1.1 Streuung in der Herstellung

Bei jedem Herstellungsprozess kann ein Ergebnis nur mit einer gewissen Toleranz reproduziert werden. Das führt zu einer Abweichung bzw. Streuung, die bei der Messung der Kenndaten der Bauteile auftritt. Bei der Streuung im Herstellungsprozess kann prinzipiell zwischen drei Arten unterschieden werden, wie es in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Eine Streuung tritt zwischen gleichen Bauteilen auf, die sich auf derselben Probe befinden, d.h. beispielsweise zwischen gleichartigen Transistoren, die sich nebeneinander auf demselben Substrat befinden. Eine weitere Streuung besteht zwischen Bauteilen, die sich auf zwei unterschiedlichen Proben befinden. Diese zweite Streuung kann nochmals präzisiert werden, indem man zum einen Bauteile auf Proben vergleicht, die aus denselben Polymerlösungen hergestellt werden und zum anderen Bauteile auf Proben, die aus neu angesetzten Polymerlösungen hergestellt werden.

Für die Messungen wurden jeweils mindestens 10 Transistoren auf jeder Probe gemessen und die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen berechnet. Zu vergleichen sind speziell die On- und Off-Ströme der Transistoren, die bei Drain-source-Spannungen von -20 V und Gate-source-Spannungen von



Abbildung 4.1: Drei unterschiedliche Arten von Streuung der Kenndaten, die innerhalb der Herstellung gleicher Bauteile auftreten können.

0 V und -20 V genommen wurden. In Abbildung 4.2a ist schematisch der Versuchsablauf dargestellt. Die funktionellen Schichten der drei Proben A.1-3 wurden aus denselben Lösungen heraus prozessiert. Für die Fertigung der Proben B.1-2 wurden neue Lösungen der gleichen Materialien angesetzt. Ebenso wurden für die Probe C.1 nochmals neue Lösungen für Isolator und Halbleiter angesetzt. Die mittleren On- und Off-Ströme dieser sechs Proben sind in Abbildung 4.2b gezeigt.

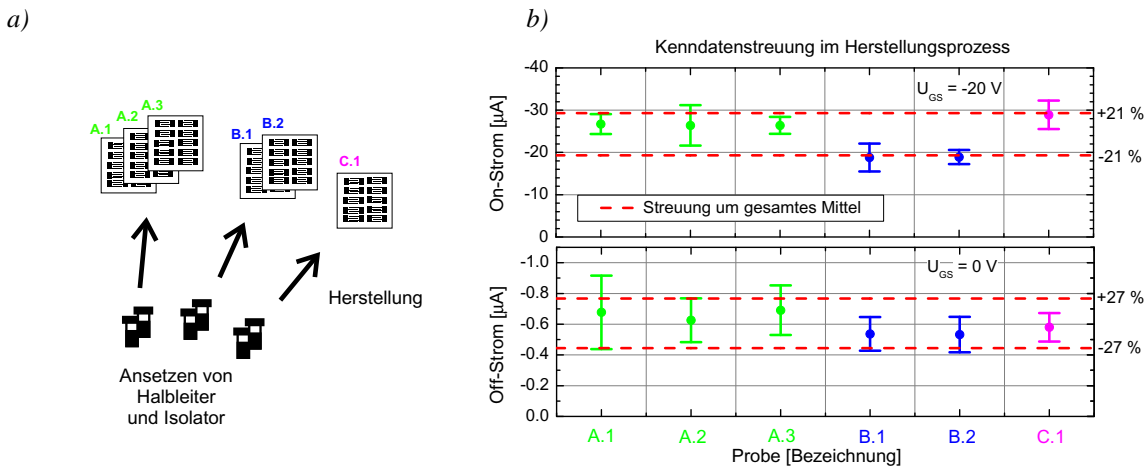


Abbildung 4.2: a) Schematischer Ablauf der Herstellung für die Proben zur Streuungsmessung. Die Proben mit gleichem Buchstaben (z.B. A.1–3) wurden miteinander hergestellt, wogegen die unterschiedlichen Buchstaben (A,B,C) Herstellungen in verschiedenen Durchläufen anzeigen. b) Mittlere On- und Off-Ströme der Transistoren auf den verschiedenen Proben. (Elektroden: Au $L/W = 10\text{ }\mu\text{m} / 10000\text{ }\mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PMMA $d_{\text{ox}} \approx 300\text{ nm}$)

Die Streuungen in den Kenndaten der Bauteile jeweils innerhalb einer Probe sind für den On-Strom bei allen Proben ähnlich, was an den vergleichbaren Höhen der einzelnen Fehlerbalken zu sehen ist. Mittelt man über die Streuungen der sechs Proben, so weichen die On-Ströme innerhalb einer Probe durchschnittlich um $3\text{ }\mu\text{A}$ (12.1%) ab. Für den Off-Strom sind die Fehlerbalken der einzelnen Proben allerdings unterschiedlicher, und sie weichen im Mittel um $0.14\text{ }\mu\text{A}$ (23.2%) ab. Nimmt man dagegen nur einen Herstellungszyklus heraus und betrachtet nun die Mittelwerte, so sind sie sehr ähnlich. Dies ist innerhalb der drei Mittelwerte von A und innerhalb der zwei Mittelwerte von B zu sehen. Hier weichen die Mittelwerte mit 11.8% im On-Strom und 21.7% im Off-Strom sogar weniger stark ab als innerhalb

der einzelnen Proben. Vergleicht man nun die Herstellungszyklen A, B und C miteinander, zeigen sich größere Unterschiede. So weisen die Proben aus dem Zyklus B deutlich geringere Ströme auf. Berechnet man einen Mittelwert, indem man über alle einzelnen Bauteile aus den sechs Proben mittelt, so erhält man einen On-Strom von etwa $24 \pm 5 \mu\text{A}$ ($\pm 20.5\%$) und einen Off-Strom von $0.61 \pm 0.16 \mu\text{A}$ ($\pm 27.3\%$). In Abbildung 4.2b sind die Abweichungen der Mittelwerte durch die gestrichelten Linien verdeutlicht.

Damit sich die Abweichungen auch auf die Messung anderer Transistoren anwenden lassen, ist es sinnvoll, die berechneten Werte relativ zu nehmen. In Tabelle 4.1 sind die prozentualen Standardabweichungen zwischen den verschiedenen Proben zusammengefasst, wiederum unterschieden nach Transistoren aus einzelnen Proben, aus verschiedenen Proben, die aber im gleichen Herstellungsablauf prozessiert wurden, und aus Proben in unterschiedlichen Herstellungsabläufen, deren Herstellung meist auch mehrere Tage auseinander liegt.

Herstellungsart	Standardabweichung im	
	Off-Strom [%]	On-Strom [%]
PFETs auf gleicher Probe	23.2	12.1
PFETs auf verschiedenen Proben	21.7	11.8
PFETs auf Proben unterschiedlicher Herstellungszeit	27.3	20.5

Tabelle 4.1: Herstellungsschwankungen in den Kenndaten gleicher Bauteile: Prozentuale Mittelwerte der Abweichungen von On- und Off-Strömen, zwischen PFETs aus einer Probe, zwischen PFETs aus verschiedenen Proben und zwischen PFETs aus Proben verschiedener Herstellungszyklen.

Die ermittelten Standardabweichungen zeigen, dass die Herstellungsstreuung der On-Ströme innerhalb einer Probe einer annehmbaren Größe entspricht. Auch in der anorganischen Elektronik können derartige Abweichungen vorkommen. Auffallend ist, dass zwischen den Proben, die innerhalb des gleichen Herstellungsablaufes prozessiert wurden, keine erhöhten Abweichungen in den Strömen auftreten. Erst im Vergleich zu anderen Herstellungsabläufen weicht der Mittelwert deutlich ab. Als Ursache für die Abweichungen innerhalb einer Probe kommen verschiedene Faktoren in Frage. Da die Ströme in den Transistoren sehr stark von den geometrischen Eigenschaften abhängen, spielt hier die Toleranz der Herstellungsparameter wie z.B. die Homogenität der Isolatorschicht und die Varianz der Kanalparameter bei den Drain- und Source-Fingern eine entscheidende Rolle.

Der Unterschied im Herstellungsprozess zwischen zwei verschiedenen Zyklen ergibt sich vor allem aus dem neuen Ansetzen der Polymerlösungen. Hier ist die Reproduzierbarkeit durch die Konzentration der Lösungen bei der Herstellung begrenzt, da es sich z.B. beim Halbleiter um geringe Konzentrationen mit kleinen Feststoffmengen handelt. Einen starken Einfluss haben Konzentrationsunterschiede beispielsweise im Falle des Isolators, da sich dessen Schichtdicke mit der Konzentration ändert und die Dicke reziprok den On-Strom durch die veränderte Kapazität beeinflusst (Gleichungen 2.1 und 2.2). So würde bei den Transistoren der Streuungsmessung eine um 50 nm kleinere Schichtdicke einen um $5 \mu\text{A}$ höheren Drain-Strom verursachen. Aber auch die Geometrie der Drain- und Source-Finger zwi-

schen zwei verschiedenen Substraten kann deutlich schwanken, da bei ihrer Herstellung nicht immer exakt gleiche Bedingungen garantiert werden können. So hängt z.B. die Herstellung der Drain- und Source-Finger von der Belichtungs- und Entwicklungszeit im photolithographischen Prozess ab. Resultiert hieraus eine Variation der Kanallänge L um $2\text{ }\mu\text{m}$, so würde dieses bei den Transistoren aus der vorhergehenden Streuungsmessung zu einer Änderung des Drain-Stromes von 5 bis $6\text{ }\mu\text{A}$ führen.

Es ist also möglich, bei Verwendung gleicher Materialsysteme und gleicher Herstellungsparameter reproduzierbare Ergebnisse innerhalb einer Toleranz von etwa 20% in den On-Strömen zu erhalten. Damit können die weiteren Ergebnisse auch quantitativ verglichen werden. Es wurden ebenfalls relative Werte genommen, da die absoluten Ströme zwischen verschiedenen Halbleiterchargen teilweise bis zu 50% voneinander abweichen. Diese großen Qualitätsschwankungen sind wahrscheinlich auf einen unterschiedlichen Reinheitsgrad zurückzuführen. Syntheserückstände wie z.B. Metallionen können zu Änderungen der elektrischen Eigenschaften führen. Zusätzlich kann der Grad der Regioregularität in den Polythiophenketten unterschiedlicher Chargen schwanken. Aus diesem Grund wurde für die meisten Versuche dieselbe Halbleitercharge verwendet.

4.1.2 Untersuchungen zur Alterung

Aufgrund von Veröffentlichungen zum instabilen Verhalten von organischen Transistoren unter Umgebungsbedingungen war die erste Frage, wie sich die hier untersuchten polymeren Bauteile bei reiner Alterung unter Umgebungsbedingungen verhalten würden. Eine Bedingung ist dabei, dass die Bauteile nicht schon durch die Charakterisierung selbst zerstört werden oder degradieren.¹

Für die Messung wurde eine Probe mit 2500 geometrisch gleichen Transistoren hergestellt. Davon wurden sieben zufällig ausgewählt und kurz nach der Herstellung vermessen. Nach Lagerung der Bauteile von über einem Jahr unter Umgebungsbedingungen wurde die Probe erneut vermessen. Dabei wurden ebenfalls sieben zufällig ausgewählte Transistoren vermessen und ihre mittlere Kennlinie berechnet. Die Lagerung wurde unter Ausschluss von Licht durchgeführt und beinhaltet deshalb nur die Einwirkung der Raumtemperatur und der Luftfeuchtigkeit. Der Aufbau der Probe entsprach im Wesentlichen dem oben eingeführten Standard, allerdings wurde eine dünnere Isolatorschicht verwendet, die zu höheren On-Strömen führte.

In Abbildung 4.3 sind die beiden mittleren Kennlinien der Probe kurz nach Herstellung und ein Jahr danach zu sehen. Es zeigt sich, dass der mittlere Drain-Strom für alle Gate-source-Spannungen nach einem Jahr nahezu nicht von demjenigen kurz nach der Herstellung abweicht. Allerdings ist die Streuung der direkt nach der Herstellung gemessenen Transistoren höher.

In Abbildung 4.4 ist das Ausgangssignal eines Ringoszillators nach über einem Jahr Lagerung gezeigt. Von diesem Bauteil liegt leider keine explizite Messung direkt nach seiner Herstellung vor, dennoch zeigt das Signal mit einer Frequenz von über 10 kHz die gleiche Frequenz, wie sie bei vergleichbar hergestellten Proben mit denselben geometrischen Parametern gleich nach der Herstellung zu finden ist.

¹Dieses konnte erst durch die Wahl eines geeigneten Materialsystems garantiert werden. Instabiles Verhalten von Bauteilen aufgrund eines unterschiedlichen Isolatormaterials ist in Abschnitt 2.2.3 erläutert.

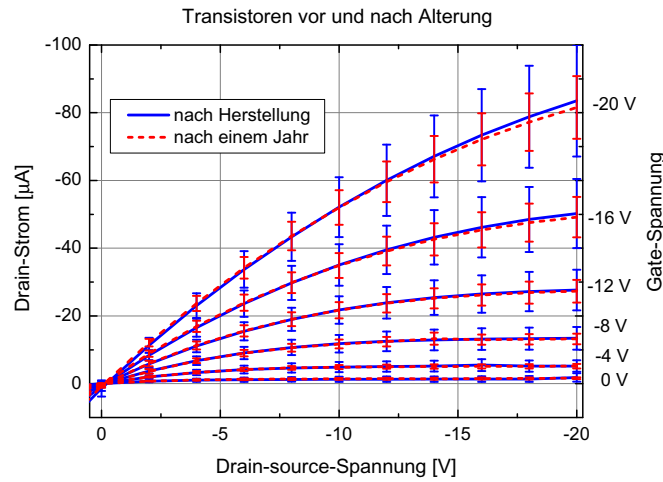


Abbildung 4.3: Die mittleren Ausgangskennlinien von Transistoren gemessen kurz nach ihrer Herstellung und nach einer einjährigen Alterungszeit. (Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PS $d_{\text{ox}} \approx 260 \text{ nm}$)

Würden die einzelnen Transistoren des Ringoszillators merkbar degradieren, so hätte es starke Auswirkungen auf das Ausgangssignal des Ringoszillators. Ein gealterter Ringoszillator würde eine höhere Einsatzspannung zum Anwerfen der Oszillation benötigen, bzw. er würde überhaupt keine stabile Oszillation erreichen.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit vermessenen Transistoren und der Ringoszillatoren bei Lagerung unter Umweltbedingungen zeigen keine messbare Alterung über einen Zeitraum von einem Jahr. Dies übertrifft die Erwartungen bei weitem, da aufgrund der genannten Literatur mit einer deutlichen Alte-

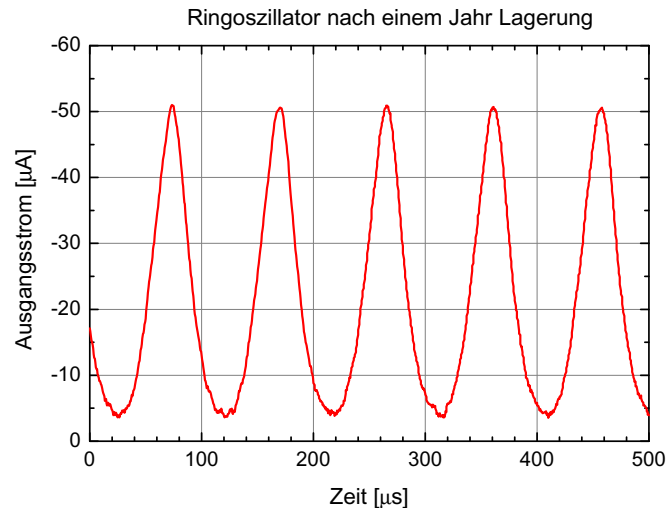


Abbildung 4.4: Ausgangssignal eines Ringoszillators gemessen nach einer Alterung von einem Jahr. Mit einer Frequenz von 10.3 kHz ist diese Schaltung ebenso schnell wie vergleichbare Proben direkt nach der Herstellung. (7 Stufen, Level-shifter, $U_b = +22 \text{ V} / -60 \text{ V}$; Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 2000 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PS $d_{\text{ox}} \approx 260 \text{ nm}$)

rung schon nach kurzer Lagerzeit gerechnet wurde. Sollte es zu einer Degradation gekommen sein, so müsste diese gleich nach der Herstellung und vor der ersten Messung stattgefunden haben. Allerdings könnte diese Alterung nicht stark ausgefallen sein, da die generelle Leistungsfähigkeit der Bauteile als sehr hoch im Vergleich zur Literatur angesehen werden muss. Diese Aussage wird von den erzielten Feldeffektbeweglichkeiten der Transistoren mit Werten von etwa $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und dem Funktionieren des Ringoszillators untermauert.

4.1.3 Untersuchungen zur Ermüdung

Neben der Untersuchung zur Alterung gilt es, die Auswirkung des Betriebs auf die Bauteile (Ermüdung) zu betrachten. Für die Bestimmung der Ermüdung unter Umgebungsbedingungen werden die Transistoren in ihrer elektrischen Funktion getestet. Eine Voraussetzung für diese Messungen ist das Wissen über die Veränderung der Bauteile während der Lagerzeit. Da während eines Jahres keine messbare Degradation beobachtet wurde, wird dieser Beitrag jedoch vernachlässigt.

In Abbildung 4.5 ist das Ausgangssignal und die verwendete Messschaltung eines Transistors bei einer Drain-source-Spannung von -20 V gezeigt, dessen Gate-source-Spannung mittels eines Frequenzgenerators mit einer 5-kHz -Rechteckspannung zwischen 0 und -20 V angesteuert wurde. Gezeigt ist das Signal zu Beginn, sowie nach einem kontinuierlichen Betrieb über 912 Stunden. Die Form des beobachteten Drain-Stromes weicht an den Umladeflanken von der eines Rechtecks ab, und ein deutlicher Ladeimpuls ist zu sehen. Die Ursache dafür ist die parasitäre Kapazität, die durch den Überlapp der Gate mit den Drain- und Source-Elektroden entsteht. Bei jedem Spannungswechsel des Gate-Signals werden diese Kapazitäten umgeladen, und der kapazitive Umladestrom überlagert sich dem Drain-Strom. Für die Messung wurde im Gegensatz zu den Messungen aus Abbildung 4.2 eine ältere Charge des Halbleitermaterials verwendet, die höhere Off-Ströme zeigt.

Der Vergleich beider Signale zu Beginn und nach 912 Stunden Dauerbetrieb zeigt nur eine kleine Verschiebung des Signals zu höheren Strömen. Diese Verschiebung bedeutet, dass sowohl der On- als auch der Off-Strom des Transistors über die Messzeit angestiegen sind. Für die Ursache gibt es keine gesicherten Erkenntnisse, sie könnte jedoch von einer Dotierung des Halbleitermaterials aufgrund einer feldgetriebenen Wanderung von Ionen verursacht sein, die während der langen Einwirkungszeit der Spannung aus den umgebenden Schichten in die organische Halbleiterschicht einwandern. Durch die geringe Größe der Verschiebung bezogen auf den Ausgangswert lässt sich allerdings nicht zuverlässig auf einen Ermüdungseffekt schließen. Der Zeitversatz beider Signale ist durch den Frequenzgenerator verursacht, dessen Rechtecksignal sich über die lange Messzeit in der Frequenz verschoben hat.

Um den Verlauf des Drain-Stromes über die gesamte Messzeit zu verfolgen, wurde in weiteren Messungen das Ausgangssignal der Transistoren mitverfolgt. So zeigt Abbildung 4.6 einen anderen Transistor mit der gleichen Halbleitercharge wie in Abbildung 4.5, der über eine Zeit von 1008 Stunden dauerhaft betrieben wurde. In diesem Fall wurde eine Spannung zwischen 0 V und -10 V mit 1 kHz zwischen Gate und Source angelegt und eine dauerhafte Drain-source-Spannung von -10 V verwendet. Mit dem Oszilloskop wurde das Signal analysiert, sein effektiver Wert ($U_{eff} = \hat{u}/\sqrt{2}$) berechnet und

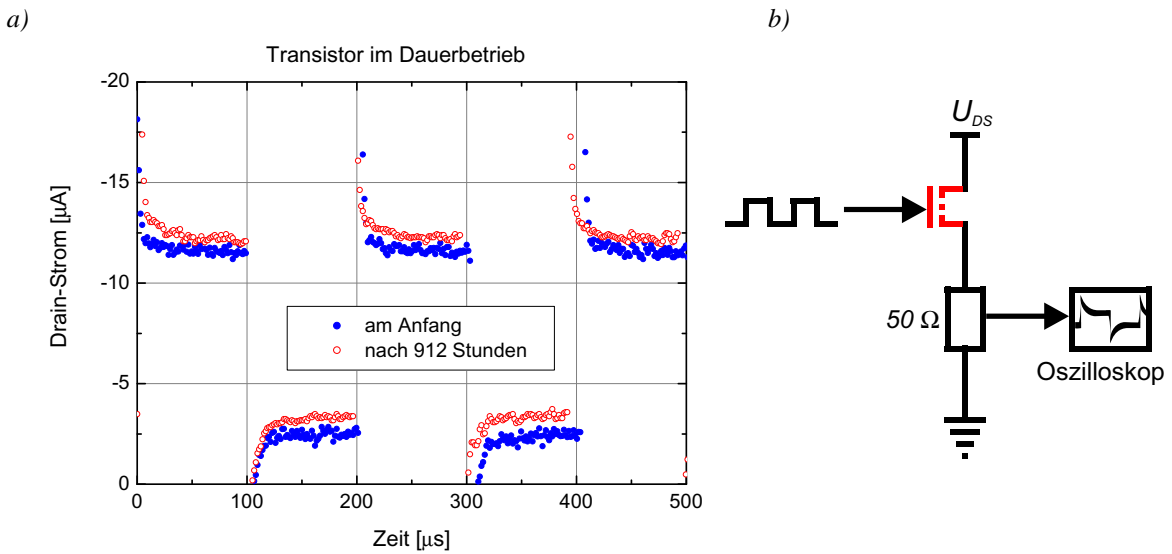


Abbildung 4.5: a) Drain-source-Antwortsignale eines Transistors zu Beginn und nach 912 Stunden dauerhafter Ermüdung getrieben bei einer Frequenz von 5 kHz. b) Prinzipieller Aufbau der Messapparatur. ($U_{DS} = -20 \text{ V}$, $U_{GS} = 0 \text{ V} / -20 \text{ V}$; Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PS $d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$)

aufgezeichnet, der somit einen Mittelwert über das oszillierende Ausgangssignal des Transistors darstellt.

Der Strom in Abbildung 4.6a variiert deutlich mit der Periode eines Tages. Diese Änderung fand aufgrund einer Variation der Raumtemperatur statt und wird in der nächsten Messung gesondert behandelt. Über die gesamte Messzeit von 1008 Stunden kommt es zu einem leichten Anstieg des Stromes, der als gemittelter Strom in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie dargestellt ist. Eine Erhöhung des

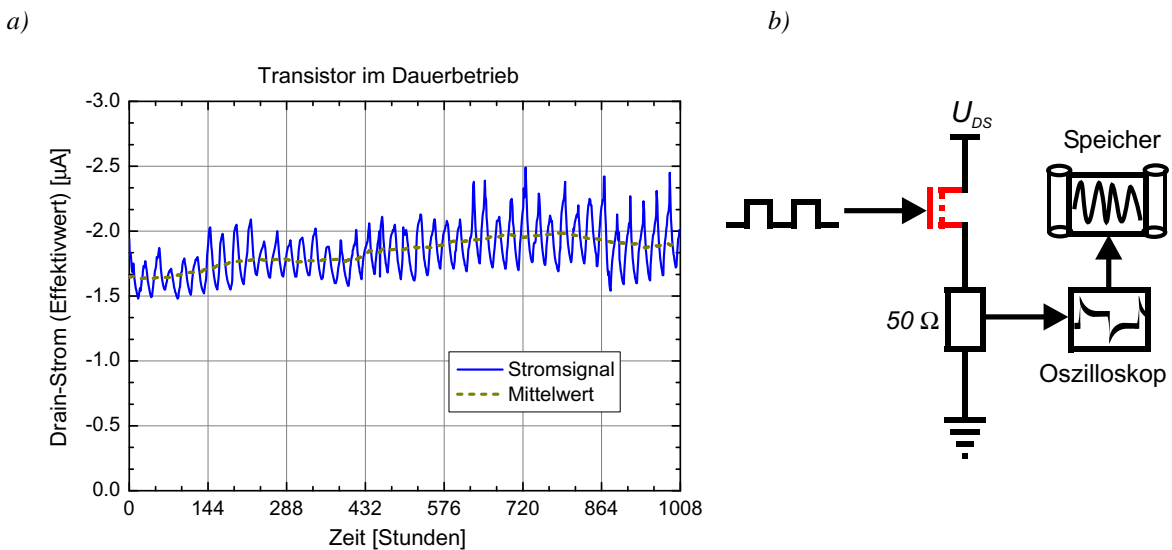


Abbildung 4.6: a) Kontinuierlich aufgenommenes Drain-source-Antwortsignal eines Transistors dauerhaft betrieben über mehr als 1000 Stunden. b) Prinzipieller Aufbau der Messapparatur. ($U_{DS} = -10 \text{ V}$, $U_{GS} = 0 \text{ V} / -10 \text{ V}$; Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$)

Isolatorleckstromes als mögliche Ursache für den Stromanstieg wurde durch Messung des Gate-Stromes ausgeschlossen.

Eine mögliche Ursache für den Anstieg ist die Raumfeuchtigkeit, die während der 42-tägigen Messung nicht konstant gehalten werden konnte. Dass eine erhöhte Feuchtigkeit zu einer sichtbaren Stromänderung führen kann, wurde gesondert nachgewiesen, indem die Luftfeuchtigkeit des Raumes durch Zugabe von Wasserdampf erhöht wurde. Eine weitere Ursache kann eine gestiegene mittlere Raumtemperatur sein, die ebenfalls zu einem reversiblen Anstieg des mittleren Stromes führt, was in gesonderten Messungen gezeigt werden konnte. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass der Anstieg des Stromes nicht auf eine permanente Schädigung des Transistors zurückgeht, sondern eher einer reversiblen Änderung entspricht.

Weitere Messungen zur Ermüdung der Bauteile wurden an Ringoszillatoren durchgeführt. Dabei wurden sehr lange Dauerbetriebszeiten gemessen, wie in Abbildung 4.7a zu sehen. Am Ringoszillator lag über die gesamte Messzeit von 900 Stunden eine feste Versorgungsspannung von -20 V an. Die Frequenz von etwa 1.5 kHz bleibt über diese Zeit im Mittel etwa konstant, wohingegen der Peak-to-peak-Strom anfangs deutlich fällt. Besonders bei Ringoszillatoren führt eine leichte Änderung der Off-Kennlinien der einzelnen Transistoren aufgrund des stärkeren Einflusses auf das On-Off-Verhältnis zu einer deutlichen Änderung des Peak-to-peak-Stromes. Dass dabei die Frequenz konstant bleibt, lässt darauf schließen, dass auch die On-Kennlinie der Transistoren gleich geblieben ist. So ist die Frequenz hauptsächlich vom maximalen Umladestrom in den einzelnen Transistoren abhängig, der von der On-Kennlinie bestimmt wird. Sinkt der Ladestrom, so benötigen die Inverterstufen mehr Zeit, die vorhandenen Kapazitäten aufzuladen, was sich in einer langsameren Weitergabe des umlaufenden Signals auswirkt. Zusätzlich würde sich eine gleiche absolute Verschiebung der beiden Ströme stärker auf den Off-, als auf den On-Strom auswirken. Durch die im Mittel sehr konstante Frequenz kann auch bei dieser Messung nicht von einem Ermüdungseffekt ausgegangen werden.

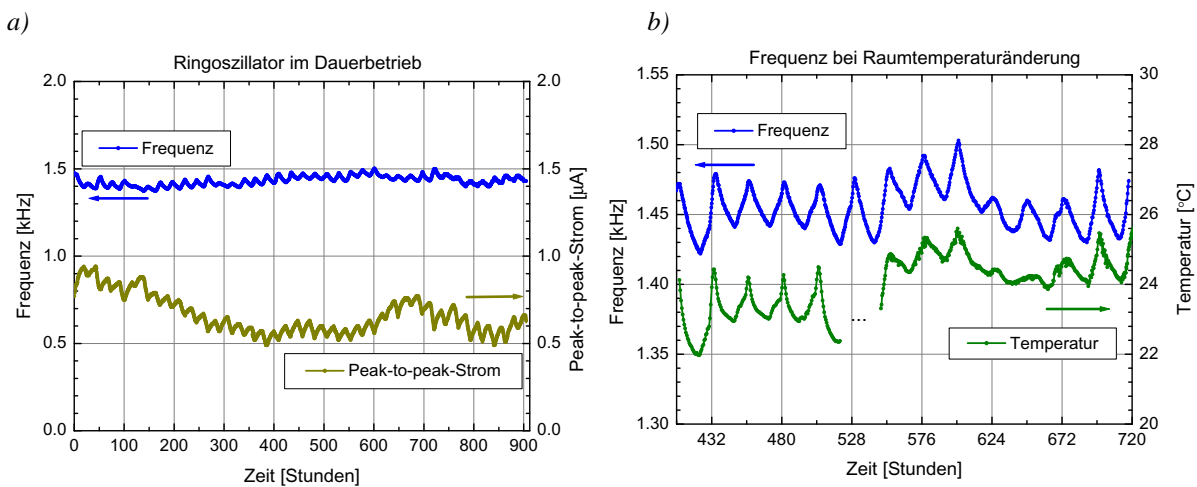


Abbildung 4.7: a) Ringoszillator aus dem Halbleiter P3HT unter Dauerbetrieb für mehr als 900 Stunden. b) Vergleich zwischen der Frequenz und der Raumtemperatur während der Messung. (7 Stufen, $U_b = -20$ V; Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 400 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m} / 1000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PMMA $d_{\text{ox}} \approx 300$ nm)

In beiden Kurven von Abbildung 4.7a ist eine sichtbare Variation der Messwerte mit einer Periode von einem Tag zu sehen. Durch eine Analyse der Raumtemperatur während der Messung wurde eine deutliche Übereinstimmung der Messwerte mit der Temperatur festgestellt, wie in Abbildung 4.7b zu sehen ist. Dabei steigen und fallen beide Messwerte parallel über die Zeit. Dies ist konsistent zu späteren Messungen, in denen eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Transistors von der Temperatur gemessen wurde.

Bei weiteren Messungen an Ringoszillatoren mit Polydihexylterthiophen (PDHTT) als Halbleiter konnten ebenfalls lange Betriebsdauern von über 1000 Stunden erreicht werden. Daraus zeichnet sich ab, dass die erreichbaren Betriebszeiten nicht primär vom Halbleitermaterial begrenzt werden.

Alle drei exemplarischen Versuche zeigen keine eindeutigen Ermüdungseffekte, die aufgrund des Dauerbetriebs entstanden sein könnten. Diese Aussage gilt für die gewählten Messzeiten von bis zu 1000 Betriebsstunden. Zusätzlich konnten keine Anzeichen festgestellt werden, die eventuelle Ermüdungseffekte bei weit längeren Messzeiten erwarten lassen.

Aufgrund der Messungen zu Alterung und Ermüdung konnte gezeigt werden, dass sich die untersuchten PFETs als unerwartet stabil unter Umgebungsbedingungen erwiesen haben. Besonders auffallend ist dieses Erkenntnis gegenüber dem in Kapitel 1 beschriebenen Stand der Wissenschaft vor dieser Arbeit. Die Frage, ob der Unterschied zwischen den hier gemessenen Ergebnissen und der Literaturdarstellung in dem Transistoraufbau zu suchen ist, soll für den Fall des Silizium-Organik-FET genauer untersucht werden.

4.1.4 Stabilitätsprobleme bei Silizium-Organik-FETs

Wie in Kapitel 1 beschrieben weisen viele Literaturstellen auf ein instabiles Verhalten von organischen Transistoren mit Thiophen als Halbleitermaterial hin, wenn diese der Umgebungsluft ausgesetzt werden [16, 18, 22–24, 27]. Eine Gemeinsamkeit all dieser Arbeiten ist die Verwendung von Silizium als Substratmaterial, wobei Siliziumoxid als Isolatorschicht dient. Es stellt sich die Frage, ob die Instabilitäten mit dem Silizium oder Siliziumoxid in Zusammenhang stehen.

Um dies zu untersuchen, wurden Polymertransistoren unter Verwendung von Silizium und Siliziumoxid in einer Glovebox in Inertgasatmosphäre unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser aufgebaut (Si-PFETs). Dafür wurde eine Bottom-gate-Struktur verwendet, wie in Abbildung 4.8a skizziert. Das Substrat diente dabei als die Gate-Elektrode. Für die Herstellung des Gate-Isolators wurde das Silizium einseitig oxidiert. Darauf wurden mittels photolithographischer Techniken Goldkontakte aufgebracht und dann der Halbleiter großflächig aufgeschleudert. Als Halbleitermaterial wurde das gleiche P3HT wie in den vorherigen Versuchen verwendet. Um den Einfluss der Umgebungsluft auf diese Transistoren zu untersuchen, wurden die Bauteile innerhalb und außerhalb der Glovebox elektrisch vermessen.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.8b gezeigt. Der Graph zeigt die Ausgangskennlinien eines Transistors, der zuerst unter Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit gemessen wurde. Die zweite Messung wurde sofort nach dem Herausnehmen der Probe aus der Glovebox durchgeführt. Die dritte und vierte Messung fand nach einer Lagerzeit von 4 und 9 Tagen nach dem Aussetzen der

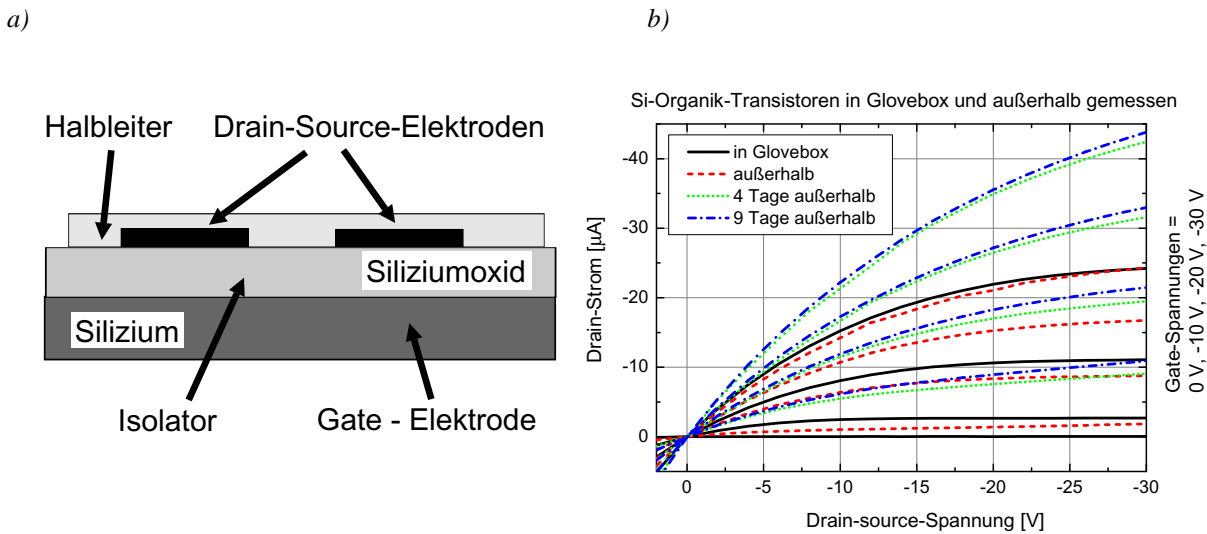


Abbildung 4.8: a) Bottom-gate-Aufbau der polymeren Transistoren auf einem Silizium-Substrat. Das Substrat Silizium bildet zugleich die Gate-Elektrode. Auf der Isolatorschicht aus Siliziumoxid sind die Elektroden aus Gold aufgebracht. Darauf befindet sich großflächig der Halbleiter. b) Kennlinien dieser Transistoren aufgenommen innerhalb einer Glovebox und nach Lagerung der Bauteile in Umgebungsluft unter Lichtausschluss. (Elektroden: Silizium und Au $L/W = 8 \mu\text{m} / 20 \text{ cm}$; Isolator: SiO_2 , $\epsilon_r = 3.9$, $d_{\text{ox}} \approx 230 \text{ nm}$; Halbleiter: P3HT)

Probe an Luft statt. Während der Lagerung im Labor wurden die Proben im Dunkeln aufbewahrt.

Die unter Luftausschluss gemessene Kennlinie zeigt eine sehr gute Sättigung. Die daraus bestimmte Beweglichkeit beträgt etwa $3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die sofort nach dem Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft gemessene Off-Kennlinie zeigt eine deutliche Reaktion, nämlich dass der Off-Strom um zwei Größenordnungen steigt. Nach vier Tagen an der Umgebungsluft wächst dieser Wert noch um knapp eine weitere Größenordnung. Die Messung nach neun Tagen zeigt ein Sättigungsverhalten, da der Off-Strom nicht merklich weiter ansteigt. Der On-Strom bei $U_{GS} = -30 \text{ V}$ zeigt hingegen keine sofortige Reaktion auf den Kontakt mit Luft. Erst bei der Messung nach vier Tagen ist auch er auf nahezu das Doppelte angestiegen. Die weitere Messung nach insgesamt neun Tagen zeigt auch für den On-Strom keine deutliche Änderung mehr.

Für eine integrierte Schaltung ist ein derartiger Anstieg der Ströme sehr schlecht. So sinkt z.B. das On-Off-Verhältnis von etwa 10^3 innerhalb der Glovebox auf unter 10^1 außerhalb. Damit würde z.B. ein Ringoszillator nicht mehr funktionieren. Diese deutliche Reaktion des Bauteils auf die Umgebungsluft kann durch eine mögliche Dotierung des Halbleiters hervorgerufen worden sein. Dafür spricht, dass der Off-Strom stark ansteigt, denn bei diesen geringen Strömen würde sich eine Erzeugung von Ladungsträgern durch Dotierung deutlich bemerkbar machen.

Der Off-Strom nach mehreren Tagen ist deutlich höher, als dies vergleichbare PFETs zeigen, die an Luft hergestellt wurden. Um aber vergleichbare Verhältnisse zu gewährleisten, wurden PFETs ohne Silizium in Topgate-Aufbau ebenfalls vollständig in der Glovebox unter Luftausschluss hergestellt und

innerhalb und außerhalb gemessen. Dabei konnte keine Änderung der On- sowie der Off-Ströme beobachtet werden. Es sei aber darauf hingewiesen, dass es sich bei den Bauteilen um unterschiedliche Aufbauten handelt, da der Si-PFET eine Bottom-gate-, der PFET aber eine Top-gate-Struktur besitzt. Damit bleibt noch die Möglichkeit, dass der Isolator, der beim PFET den Halbleiter bedeckt, als eine Art Schutzschicht wirkt und ihn verkapselt. Dies konnte jedoch in weiteren Messungen, bei denen innerhalb der Glovebox auf die Oberseite der Si-PFETs das Isolatormaterial großflächig aufgebracht wurde, nicht bestätigt werden. Auch diese Transistoren zeigten eine deutliche Änderung der elektrischen Charakteristik nach Aussetzen an Umgebungsluft. Dass die Gold-Elektrode in den Top-gate-Transistoren als Barriere wirkt, konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, da Transistoren, bei denen sich die Gate-Elektrode nicht genau über dem Kanal befindet, auch keine erhöhten Ströme zeigen.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die gemessene Instabilität in den untersuchten Bauteilen sehr wahrscheinlich durch das Siliziumoxid, das in Kontakt mit der Halbleiterschicht kommt, verursacht wird. Dies könnte der Grund sein, warum die PFETs, die nicht auf oxidiertem Silizium hergestellt sind, sehr hohe Stabilität zeigen.

4.2 Degradation durch hohe Spannungen

Da die Messungen unter Umgebungsbedingungen sehr hohe Stabilität zeigen, wurde in den folgenden Versuchen das Verhalten unter erhöhter Belastung untersucht. Ein wichtiger Faktor ist dabei die angelegte Spannung. Um die Beanspruchung gegenüber den bereits genannten Ermüdungsmessungen zu vergrößern, wurde eine höhere Spannung als die übliche Betriebsspannung an die Bauteile gelegt. Besonderes verfolgt wurde hier die Art der entstehenden Degradation.

Bei 20 PFETs wurde die Betriebsspannung so weit erhöht, dass es zu einer sichtbaren Zerstörung der Transistoren kam. Die PFETs enthielten vier unterschiedliche Isolatorschichtdicken, ansonsten waren die Bauteile alle nach dem beschriebenen Standardprozess aufgebaut.

In Abbildung 4.9 ist die angelegte elektrische Spannung dargestellt, bei der die Bauteile zerstört wurden, wobei über 5 Bauteile gemittelt wurde. Diese Werte sind für vier verschiedene Isolatorschichtdicken aufgetragen, wobei man einen linearen Anstieg mit der Schichtdicke erkennt, was durch die Ausgleichsgerade verdeutlicht wird. In Abbildung 4.9 sind ebenfalls die zugehörigen Durchbruchfeldstärken aufgetragen. Über die verschiedenen Isolatorschichtdicken bleibt die Feldstärke in etwa konstant, was ebenfalls durch eine Ausgleichsgerade verdeutlicht ist. Die durchschnittliche Feldstärke, bei welcher der Isolator zerstört wurde, beträgt 4.8×10^8 V/m.

Um die auftretende Zerstörung genauer beurteilen zu können, sind in Abbildung 4.10 Fotos der Proben gezeigt. In Abbildung 4.10a ist ein gesamter Transistor zu sehen, bei dem die Zerstörungsstelle markiert ist. Sie befindet sich am Rand des Überlapps von Gate-Elektrode und Drain bzw. Source-Elektrode. Die hier auftretenden Feldstärken sind wahrscheinlich durch die scharfen Kanten am höchsten. Ebenfalls ist in der Kontaktinsel ein Loch zu erkennen. Dies könnte eine Folge des Durchbrennens des Isolators sein, wobei der hohe Strom, der während des Durchschlages fließt, auch diesen Kontakt beschädigt hat. In der Vergrößerung des Transistors in Abbildung 4.10b erkennt man, dass der Isolator oberhalb des

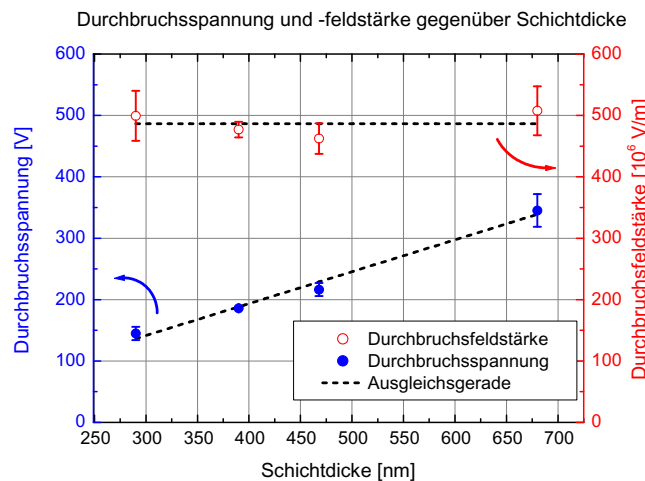


Abbildung 4.9: Elektrische Durchbruchsspannungen und -feldstärken von PFETs mit unterschiedlichen Isolatorschichtdicken. (Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PMMA).

Drain- oder Source-Kontaktes mitsamt der Gate-Elektrode zerstört wurde.

Um ein noch vollständigeres Bild von den Isolator durchbrüchen zu erhalten, wurden weitere Proben mit einem Elektronenmikroskop untersucht. In diesen Bildern, die in Abbildung 4.11 gezeigt werden, ist deutlich eine abgeplatzte Gate-Elektrode zu erkennen. Auf den Bildern ist zusätzlich zu sehen, dass die untere Elektrode ebenfalls weggerissen wurde. Die fehlende Isolatorschicht ist an der Abrisskante im rechten Bild zu erkennen (Vertiefung) und zeigt an, dass sie sehr wahrscheinlich mit der unteren Elektrode fortgerissen wurde.

Durch die lineare Abhängigkeit der Durchbruchsspannung von der Isolatorschichtdicke und der kon-

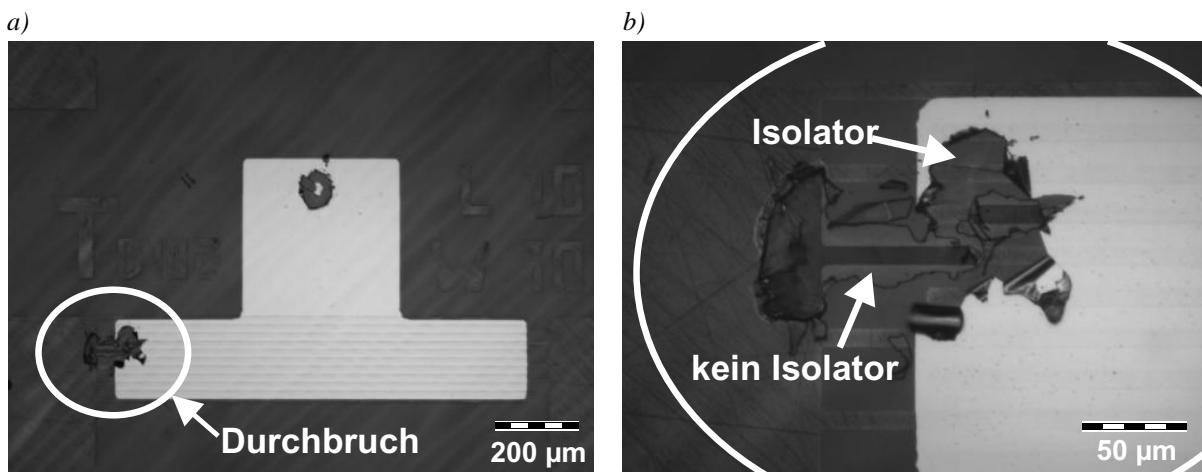


Abbildung 4.10: a) Fotoaufnahmen von einem elektrischen Durchschlag in einem Transistor. Bei einer Durchbruchsspannung von etwa 220 V wurde das Bauteil zerstört. b) Vergrößerung der Durchbruchsstelle (eingekreiste Stelle) aus Bild a. (Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PMMA $d_{\text{ox}} \approx 470 \text{ nm}$)

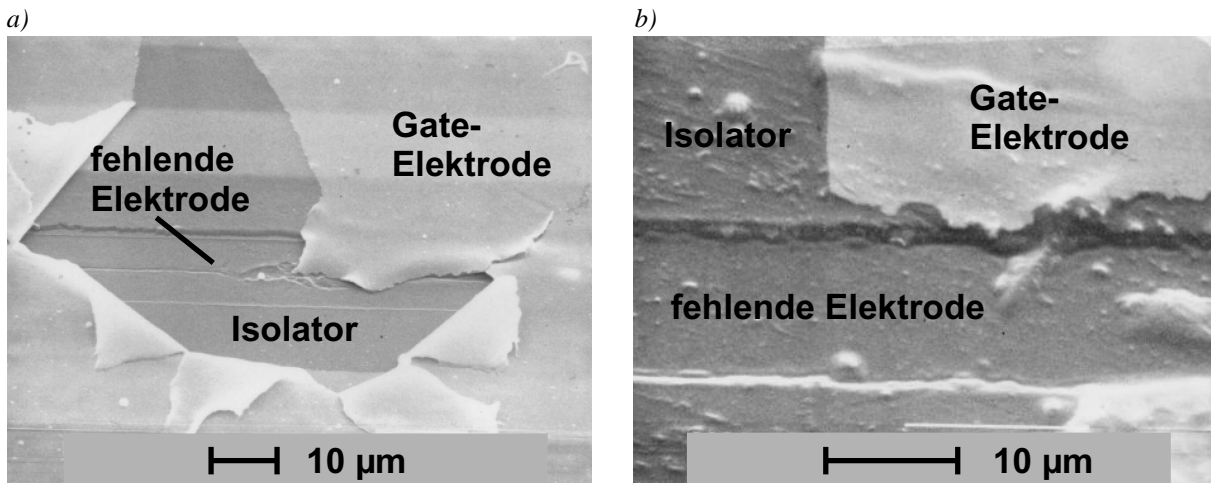


Abbildung 4.11: a) und b) Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Durchbruchsstellen zweier Transistoren, die durch hohe elektrische Spannung zerstört wurden. Die Isolatorstärke beider Bauteile beträgt etwa 290 nm. (Elektroden: Au $L/W = 10\ \mu\text{m} / 10000\ \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT)

stanten Durchbruchfeldstärke ist gezeigt, dass beim Anlegen von hohen elektrischen Spannungen die Transistoren über die Isolatorschicht zerstört werden. Dabei kommt es zu einem Durchbrennen des Isolators. Dies wird durch die Aufnahmen der Durchbruchsstellen bestätigt. Die gemessene Durchbruchspannung von $4.8 \times 10^8\ \text{V/m}$ stimmt mit den üblichen Durchbruchsspannungen von Polymeren überein, die um $10^8\ \text{V/m}$ liegen [45]. Ein Durchbruch entspricht einem lawinenartigen Anstieg des Stromes, der durch die entstehende Hitze zur Zerstörung der Isolatorschicht und der Elektroden führt.

4.3 Degradation durch Lichteinstrahlung

Eine weitere Belastung für die Transistoren stellt die Einwirkung von Licht dar. Hierbei wurden besonders die Alterungseffekte durch starke Lichteinstrahlung untersucht.

4.3.1 Grundsätzliches Verhalten der Transistoren unter Lichteinstrahlung

Um die Einwirkung von Licht auf die Alterung richtig beurteilen zu können, wurde im Vorfeld die Reaktion des Transistorstromes auf Lichteinstrahlung untersucht. Da bei konjugierten Polymeren eine Photoleitung bekannt ist [46], wird für die Transistormessungen eine Superposition dieses Photostromes mit dem Drain-Strom des Transistors erwartet. Besonders stark sollte sich dieser Effekt in der Off-Kennlinie im Ausgangskennlinienfeld zeigen.

Um diese Superposition zu untersuchen, wurden sieben Transistoren während der Einstrahlung und nach Ausschluss von Licht vermessen. Als Lichtquelle diente eine Mikroskop-Beleuchtung mit einer Lichtintensität von etwa $4.1\ \text{mW/cm}^2$.

Die gemittelten Ausgangskennlinien der Transistoren sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Man findet, dass die Kennlinien ohne und mit Lichteinstrahlung im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen.

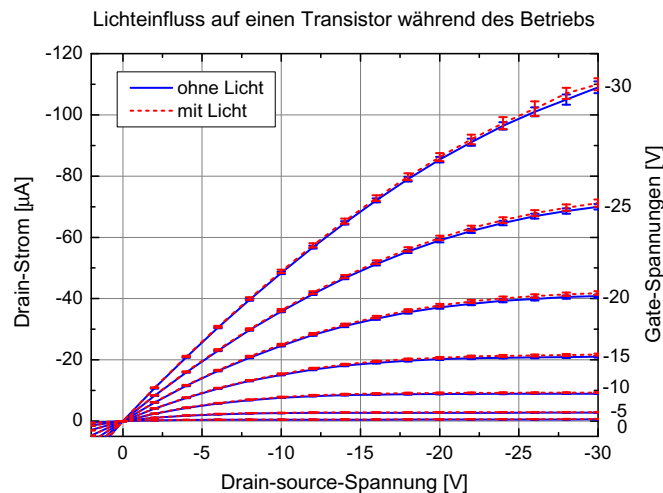


Abbildung 4.12: Ausgangskennlinien eines PFETs mit und ohne Lichtbestrahlung zur Bestimmung des Einflusses einer Lichteinstrahlung. (Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PMMA $d_{\text{ox}} \approx 300 \text{ nm}$)

Dieses zeigt an, dass der photoinduzierte Strom nur sehr schwach ist und den Drain-Strom kaum verändert. Dass eine Abschirmung des Lichtes durch die Gate-Elektrode dabei nicht ausschlaggebend war, konnte in zusätzlichen Messungen mit Lichtbestrahlung von unten durch das PET-Substrat ebenfalls gezeigt werden.

4.3.2 Auswirkungen starker Lichteinstrahlung auf den Halbleiter

Bei Vorversuchen konnte auch bei einer länger andauernden Bestrahlung der Bauteile mit Raumlicht keine messbare Alterungsreaktion festgestellt werden. Erst das einem intensiven Sonnenlicht Aussetzen der Transistoren führte zu einer sichtbaren Degradation, die im Folgenden beschrieben werden soll.

Auswirkung der Lichteinstrahlung auf die elektrische Charakteristik

Für diese Untersuchung wurde der in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Sonnensimulator verwendet. Die Lichtabsorption des reinen Isolatormaterials stellte sich als vernachlässigbar heraus, das verwendete PET-Substrat war jedoch nur für längerwelliges Licht ab etwa 320 nm durchlässig. Die Proben wurden von der Seite des PET-Substrats bestrahlt, jedoch war kein Unterschied zum Bestrahlen von oben auf die Seite der Gate-Elektrode erkennbar.

Getestet wurden mehrere Transistoren auf einem Substrat, die nach der Standardprozedur hergestellt wurden. Von über 10 willkürlich ausgewählten Transistoren wurden die Ausgangskennlinien bestimmt und gemittelt, wobei die Bestrahlung für die Bestimmung der Kennlinien unterbrochen wurde.

In Abbildung 4.13 sind jeweils die gemittelten On- (Bild a) und Off-Kennlinien (Bild b) bei Gate-source-Spannungen von -30 V und 0 V für unterschiedliche Bestrahlungszeiten gezeigt. Auf der rechten Seite der Graphen sieht man jeweils die Änderung der Ströme mit der Bestrahlungszeit.

Eindeutig ist zu erkennen, dass sich die Drain-Ströme durch die Bestrahlung verändern. Bei den On-

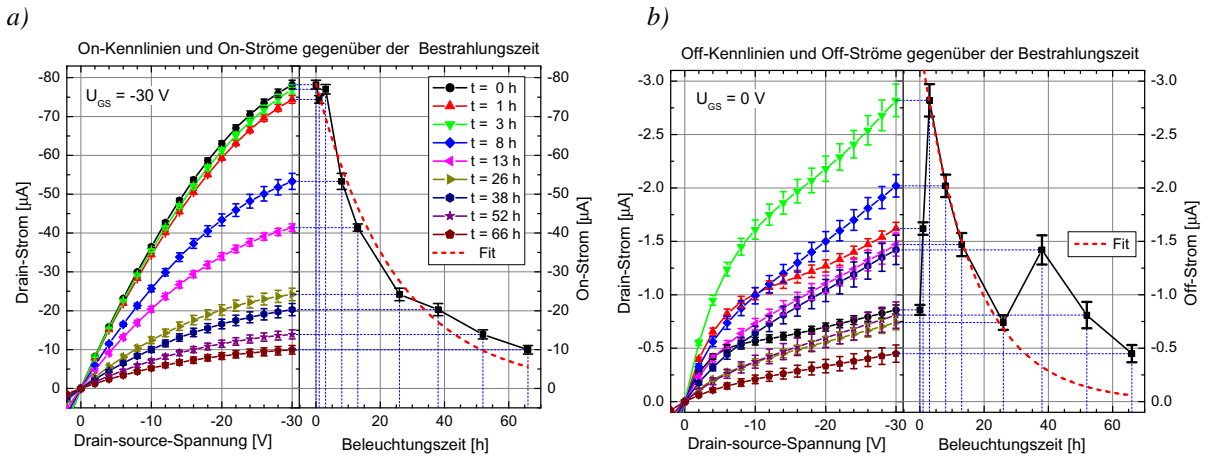


Abbildung 4.13: a) On-Kennlinien von Transistoren, die unterschiedlich lange mit starkem Licht bestrahlt wurden, und der zeitliche Verlauf der On-Ströme. b) Off-Kennlinien von den gleichen Transistoren wie unter Bild a) und der zeitliche Verlauf der Off-Ströme. (Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT; Isolator: PMMA $d_{\text{ox}} \approx 300 \text{ nm}$)

Kennlinien ist eine starke Abnahme des Stromes mit der Bestrahlungszeit zu beobachten. Nähert man diesen Abfall exponentiell, so ergibt sich für die On-Ströme eine Zeitkonstante $\tau = 24.9 \pm 2.5$ Stunden. Skaliert man die On-Kennlinien mit der jeweiligen Feldeffektbeweglichkeit, so erhält man gut aufeinander liegende Kurven. Das bedeutet, dass die grundsätzliche Form aller Kennlinien erhalten bleibt. Durch den in Gleichung 2.1 beschriebenen linearen Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf den Drain-Strom des Transistors lässt sich folgern, dass es durch die Lichtbestrahlung zu einer Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit kommt, wie sie z.B. durch die Zerstörung der Konjugation verursacht werden kann. So ist die Beweglichkeit nach 66 Stunden auf ein Achtel des Ausgangswertes gefallen. Die ersten drei Messwerte in Abbildung 4.13a lassen noch keine deutliche Tendenz des On-Stromes erkennen. Offenbar toleriert die Halbleiterschicht eine gewisse Bestrahlungsdosis, bevor ein messbarer Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auftritt.

Eine ähnliche Besonderheit zu den ersten drei Messwerten (kurze Bestrahlung) ist auch in den Off-Kennlinien zu erkennen. Hier steigen die Off-Ströme zuerst, bevor sie nach 3 Stunden stark abzusinken beginnen. Betrachtet man den Verlauf zwischen dem dritten und dem sechsten Bestrahlungswert, so lässt sich der Verlauf ebenfalls exponentiell annähern. Die Zeitkonstante mit $\tau = 16.3 \pm 0.8$ Stunden ist kleiner als bei den On-Strömen. Die Änderung der Off-Kennlinien lässt sich nicht mit der Ladungsträgerbeweglichkeit erklären, da die Kurven auch in ihrer Form untereinander abweichen. Eventuell deutet das erste Ansteigen der Off-Ströme auf eine lichtinduzierte Dotierung des Halbleiters hin z.B. durch Reaktionen der Luft mit dem Halbleitermaterial. Einen Hinweis für eine Reaktion mit der Umgebungsluft ergaben qualitative Messungen innerhalb und außerhalb einer Glovebox, nämlich dass für die beobachtete Ausbleichung Sauerstoff notwendig ist.

Ursachen der Degradation durch Lichteinstrahlung

Während der Messung konnte optisch ein starkes Ausbleichen der Halbleiterschicht bei Zunahme der Bestrahlungszeit beobachtet werden. Die normalerweise violett gefärbte Schicht zeigte sich am Ende der Messung als völlig transparent. Um die Ursachen dieser Ausbleichung genauer bestimmen zu können, wurde das Substrat der Transistoren aus Abbildung 4.13 verwendet. Nach den jeweiligen Bestrahlungszeiten wurden optische Absorptionsspektren der Schichten vom Ultravioletten bis zum Sichtbaren (UV-Vis) aufgenommen. Dafür waren bereits während der Herstellung auf einem Teil des Substrats bei nicht elektrisch vermessenen Transistoren die Elektroden entfernt worden. So konnte jeweils nach der Bestrahlung die Absorption des Bauelements gemessen werden. Vorversuche zeigten, dass der sichtbar transparente Isolator nicht merklich zur Absorption im UV-Vis-Spektrum beiträgt. Die Absorption des PET-Substrates wurde als Referenz aufgenommen und damit nachträglich die erhaltenen Spektren korrigiert. Somit entspricht die gemessene Absorption im Wesentlichen der des Halbleiters.

In Abbildung 4.14a ist die Absorption des Lichts durch die Extinktion (Absorbance, optische Dichte), d.h. das logarithmische Verhältnis der einfallenden zur transmittierten Intensität $E = \log \frac{I_0}{I}$ gegenüber der Wellenlänge aufgetragen. Das Spektrum reicht nur bis zu 320 nm, da das PET-Substrat kürzere Wellenlängen vollständig absorbiert. Die breite Absorption um die Wellenlänge von 520 nm wird durch den Halbleiter verursacht, was auch seine intensive violetten Farbe erklärt. Wie durch den optischen Eindruck des Ausbleichens vermutet, nimmt die Absorption im Sichtbaren deutlich ab. Da bei einem Halbleiter die Absorption hauptsächlich durch die Konjugationslänge und damit durch den π - π^* -Übergang bestimmt wird, deutet die Abnahme auf eine kürzere Konjugationslänge hin. Dies würde den beobachteten Effekt, dass es zu einer Verringerung des On-Stromes kommt, erklären, da die Zustandsdichte der Ladungsträger mit der Länge der Konjugation verbunden ist und die Konzentration an nichtkonjugiertem Polymer zunimmt.

Die Messungen der Abbildungen 4.13 und 4.14a wurden auf dem gleichen Substrat durchgeführt. Dabei erscheinen die Transistoren bereits als völlig transparent ($t > 52$ h), obwohl eine Transistorcharakteristik immer noch vorhanden ist, wenn auch mit einem achtfach niedrigeren On-Strom. So ist trotz des transparenten Halbleiters die Konjugation noch nicht völlig zerstört. Ein Vergleich der zeitlichen Änderung der Messwerte in beiden Graphen zeigt nicht den gleichen Verlauf. Diese Abweichung ist durch die unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen zu erklären. Bei den Transistoren besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Halbleiters durch die Drain- und Source-Elektroden abgedeckt wurde, wohingegen die UV-Vis-Messungen an einer Stelle ohne Elektroden durchgeführt wurden. Zusätzlich kommt es in Abbildung 4.14a zu einer Verschiebung der Maxima der Absorption mit zunehmender Bestrahlung hin zu kürzeren Wellenlängen.

Um diese Verschiebung zu vermeiden und den zeitlichen Verlauf der Absorptionsmaxima zu bestimmen, wurden UV-Vis-Messungen von einer einzelnen Halbleiterschicht auf einem Kalziumfluorid-Substrat (CaF_2) durchgeführt. Im Gegensatz zum PET absorbiert dieses Substrat das Licht bis 200 nm nicht. In Abbildung 4.14b ist das um das CaF_2 -Substrat korrigierte Absorptionsspektrum des Halbleiters gezeigt. Bei dieser Messung kam es nicht zu einer Verschiebung der Maxima, was auf das PET-Substrat

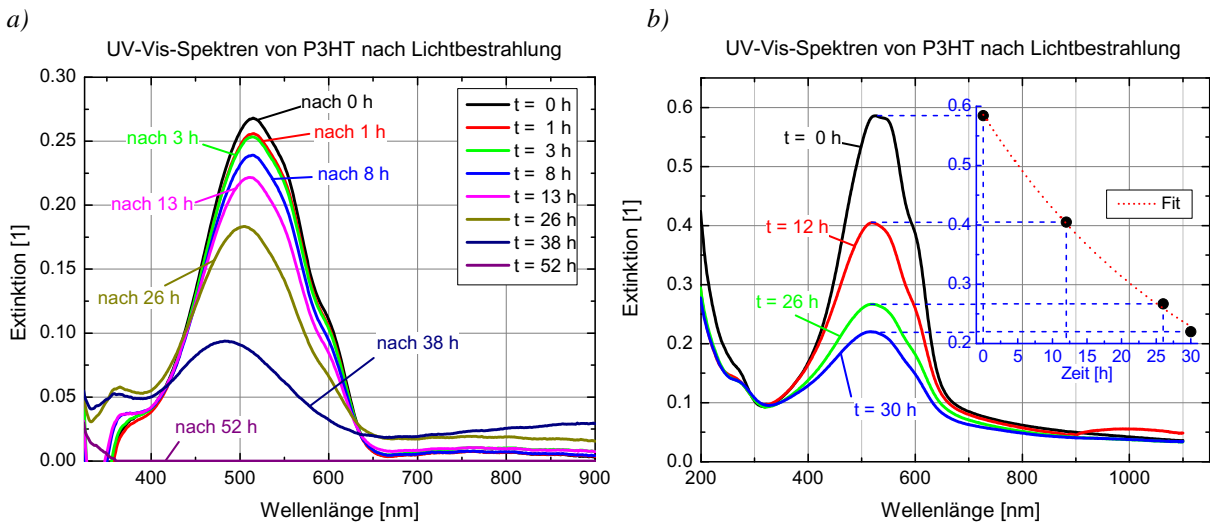


Abbildung 4.14: a) UV-Vis-Spektren nach verschieden langer Bestrahlung des Schichtaufbaus der Transistoren aus Abbildung 4.13 (Substrat: PET, $d = 250 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30 \text{ nm}$; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$). b) UV-Vis-Spektren einer reinen Halbleiterschicht gemessen auf CaF_2 bei verschiedenen Bestrahlungszeiten. (Substrat: CaF_2 , $d = 2 \text{ mm}$; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 100 \text{ nm}$)

als Ursache für die Verschiebung hinweist. Durch die Maxima bei gleicher Wellenlänge ist es möglich, den Abfall der Absorption über die Zeit darzustellen wie in Abbildung 4.14b zu sehen. Dieser lässt sich durch einen exponentiellen Abfall nähern mit einer Zeitkonstante $\tau = 31.9 \pm 1$ Stunden.

Die gemessenen Degradationserscheinungen deuten auf eine durch Licht induzierte chemische Reaktion des Halbleiters hin. Um den Mechanismus dieser Alterung zu verstehen, wurden Infrarot-Spektren (IR) der Halbleiterschicht vor und nach Bestrahlung aufgenommen und miteinander verglichen. Dazu wurde zuerst eine über 100 nm dicke Halbleiterschicht auf einem CaF_2 -Substrat durch Spincoating aufgebracht und die Transmission des IR-Spektrums gemessen. Weitere Proben wurden präpariert, indem mehrere Glassubstrate mit einer dünneren Halbleiterschicht hergestellt wurden. Diese Scheiben wurden dann im Sonnensimulator gebleicht, bis der Halbleiter transparent war. Danach wurde der Halbleiter von allen Substraten mit Chloroform abgelöst und die Flüssigkeit soweit abgedampft, bis ein hochprozentiger Tropfen auf einem CaF_2 -Substrat aufgebracht werden konnte. Dieses Vorgehen war notwendig, da die Empfindlichkeit der IR-Messung nicht ausreichte, dünne Schichten zu vermessen. Bei der Verwendung von dicken Schichten trat das Problem auf, dass die Entfärbung nicht schnell genug durchgeführt werden konnte.

In Abbildung 4.15 sind Transmissionsmessungen einer gebleichten und einer ungebleichten Probe gezeigt. Dabei sind nur die Bereiche des Spektrums dargestellt, in denen es zu einer Veränderung kam. Zur Auswertung der beiden Kurven wurden Vergleichsspektren aus der Literatur herangezogen [47]. Beim unbestrahlten Halbleiter zeigte sich bei einer Wellenzahl von 3057 cm^{-1} ein deutlicher Peak. Dieser wird von der Absorption der Aryl-H-Valenzschwingung verursacht, d.h. von Wasserstoffatomen, die an die aromatischen Thiophenringe gebunden sind. Im IR-Spektrum des bestrahlten Materials ist

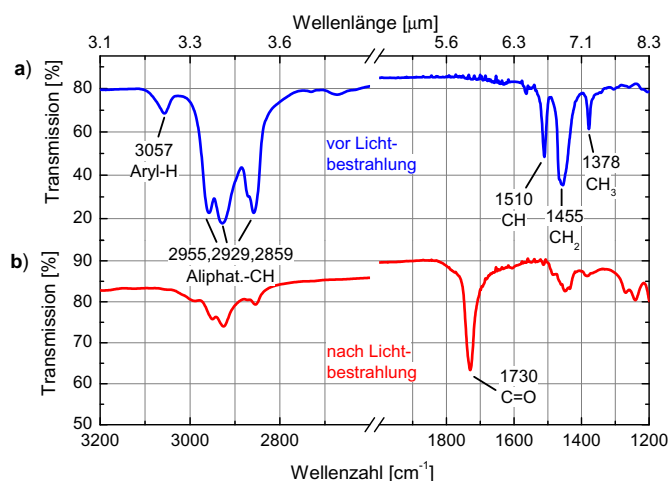


Abbildung 4.15: Infrarot-Spektren von P3HT-Schichten vor und nach intensiver Lichtbestrahlung. (Substrat: CaF_2 ; $d = 2 \text{ mm}$; Halbleiter: P3HT)

dieser Peak nicht mehr nachzuweisen. Dies ist ein Hinweis, dass das aromatische System durch eine langanhaltende Einwirkung von intensivem Sonnenlicht zerstört wird, was zur Folge hat, dass die effektive Konjugationslänge des Halbleiters vermindert wird, gefolgt von einer Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit und einem Anwachsen an nichtkonjugierten Bestandteilen führt. Diese Deutung stimmt mit den Ergebnissen des UV-Vis-Spektrums überein, da ein Ausbleichen des Halbleiters auf eine Verkürzung der Konjugationslänge hinweist.

Eine weitere deutliche Änderung ist bei den Wellenzahlen 2995 , 2929 und 2859 cm^{-1} festzustellen. Eine derartige Absorption wird von einer aliphatischen CH-Bindung verursacht, wie sie z.B. in der C_6H_{13} -Kette des Polyhexylthiophens (vgl. Abbildung 2.3a) vorkommt. Das weist darauf hin, dass es beim Halbleiter unter Bestrahlung zu einem Kettenbruch der Alkylseitenketten kommt. Eine damit verbundene schlechtere Löslichkeit des Materials in organischen Lösungsmitteln wurde beobachtet. Auf einen Bruch der Alkylseitenketten weist auch der Rückgang der CH_2 - und der CH_3 -Bindungen hin, die bei 1455 und 1378 cm^{-1} zu sehen sind. Die Absorption bei 1510 cm^{-1} wird durch die CH-Schwingung in der Hauptkette verursacht. Ihr Verschwinden bei Bestrahlung unter O_2 -Einfluss weist auf eine chemische Änderung am Thiophenring hin. Es bestätigt auch die deutliche Absorption bei einer Wellenzahl von 1730 cm^{-1} , welche vor der Lichtbestrahlung nicht zu messen war. Derartige Absorptionen werden von Carbonylgruppen verursacht, d.h. die Bildung dieser Absorption weist sehr deutlich auf das Entstehen von Sauerstoff-Kohlenstoff-Verbindungen hin, die aufgrund der Lichtbestrahlung unter O_2 entstanden sind. Dies ist wiederum konsistent zu qualitativen Messungen, bei denen unter Luftausschluss keine Degradation durch Licht beobachtet werden konnte. Die Entstehung einer Carbonylgruppe am Thiophenring muss zwangsläufig mit einer Unterbrechung der Konjugation einhergehen, da zwei Valenzelektronen des Kohlenstoffs durch den in der Carbonylgruppe befindlichen Sauerstoff abgesättigt sind, und somit die zwei restlichen Valenzen zu den Kohlenstoffatomen des Ringes führen. Ähnliche Ergebnisse zur Materialzersetzung unter Licht sind in der Literatur berichtet [26].

Fasst man die Resultate zusammen, so konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlung von PFETs

unter dem Einfluss von Sauerstoff zu einer Umwandlung des Polyhexylthiophens führt. Am Bauteil wird dieses deutlich durch eine Entfärbung des Halbleiters und einen Abfall des On-Stromes sowie des Off-Stromes. Diese Phänomene kommen zustande durch eine Zerstörung des Polymers unter Sauerstoff bei einfallendem Licht. Dabei werden zum einen die Alkylseitenketten gespalten, und zum anderen reagieren die Thiophenringe mit dem sie umgebenden Sauerstoff. Als Folge davon kommt es zu einer Zerstörung der Konjugation der Hauptkette, die zu einer Verminderung der Beweglichkeit und damit des On-Stromes im Halbleiter führt.

Für die Lebensdauer eines polymerelektronischen Bauteils kann daraus das Fazit gezogen werden, dass sehr intensive oder lange Lichtbestrahlung zu einer merklichen Degradation führt, wie sie z.B. bei direkter Sonnenbestrahlung oder langen Lagerzeiten unter Licht gegeben sind. Um eine Degradation zu verhindern, besteht aber bei polymeren Schaltungen im Gegensatz zu organischen Leuchtdioden die Möglichkeit der optischen Verkapselung. Je nach Lichtdurchlässigkeit kann damit die auftretende licht-induzierte Degradation vollständig verhindert werden.

4.4 Degradation durch Temperatureinfluss

Ein wichtiger Aspekt für die Stabilität stellt die Einwirkung unterschiedlicher Temperaturen auf die Bauteile dar. Dazu wurde zuerst die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleiters von der Temperatur untersucht, gefolgt von Messungen der zerstörenden Einflüsse von höheren Temperaturen. Wie bereits bei den vorangehenden Messungen wurde hier ebenfalls versucht, zwischen Alterung und Ermüdung zu unterscheiden.

4.4.1 Verhalten der Transistoren bei geänderter Temperatur

Für anorganische Halbleiter ist das Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber der Temperatur ein wichtiger Punkt der Materialcharakterisierung und ein entscheidender Faktor für die elektrische Leitfähigkeit und deren Mechanismus. Aus diesem Grund wurden anfänglich Tieftemperaturversuche an den PFETs im Temperaturbereich zwischen Flüssigstickstoff (77 K) und Raumtemperatur (300 K) durchgeführt.

Dazu wurden bei mehreren festen Temperaturen Ausgangskennlinien bis -10 V Drain-source- und Gate-source-Spannung gemessen und daraus die Leitfähigkeiten des Kanals berechnet. Dabei wurde vereinfachend angenommen, dass die tatsächlichen Abmessungen des leitfähigen Kanals denen der geometrischen Parameter der Schicht von 30 nm entspricht. Diese Vereinfachung ist insofern zulässig, als eine geänderte Geometrie die Werte nur proportional verschieben und den prinzipiellen Verlauf nicht ändern würde.

In Abbildung 4.16a sind die Leitfähigkeiten des Kanals gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit, wie von einem Halbleiter erwartet, zunimmt. Aus dem Temperaturverhalten lässt sich auf die Art des Ladungsträgertransports schließen, die in diesem Fall einem Hopping-Transport entspricht. Das bedeutet, dass der Transport von

lokalisierten Ladungsträgern verursacht wird, die sich zwischen den lokalisierten Zuständen durch thermisch aktivierte Tunnelprozesse bewegen. Je höher die Temperatur, desto wahrscheinlicher werden die Platzwechselprozesse, wodurch die Leitfähigkeit des Materials steigt.

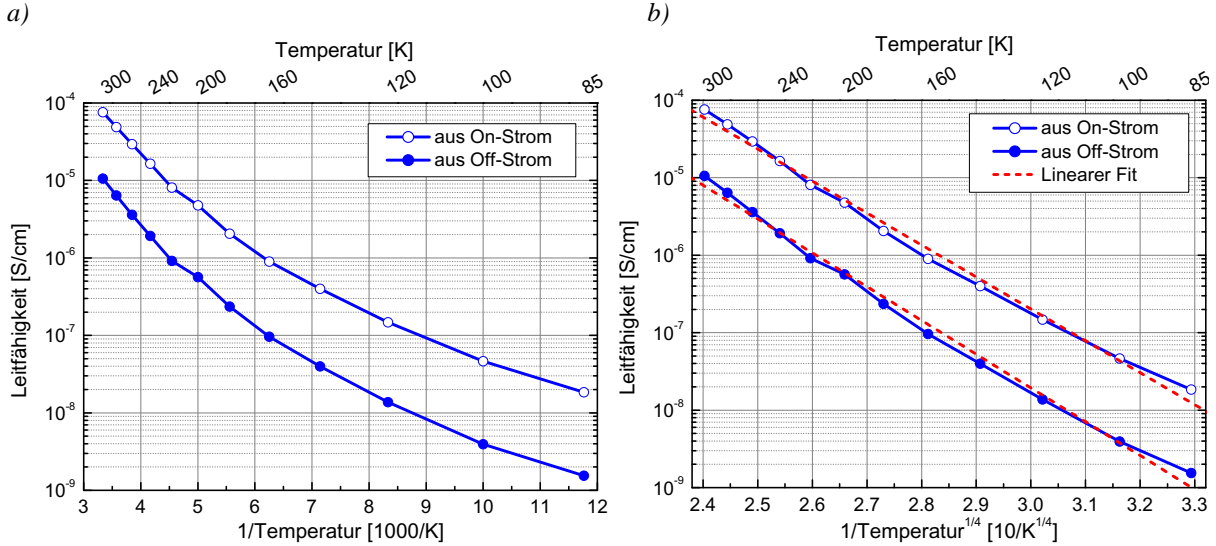


Abbildung 4.16: Leitfähigkeit von PFETs bei verschiedenen Temperaturen a) gegenüber der reziproken Temperatur b) gegenüber der vierten Wurzel der reziproken Temperatur. (Elektroden: Au $L/W = 10 \mu\text{m} / 10000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30 \text{ nm}$; Isolator: PS $d_{ox} \approx 290 \text{ nm}$)

Der Verlauf in Abbildung 4.16a zeigt, dass die Leitfähigkeit jedoch nicht einem einfachen Arrhenius-Gesetz folgt, wie man es von einem klassischen kristallinen Halbleiter erwartet, nämlich dass sie sich in der Abbildung 4.16a in einer Geraden darstellen würde. In Abbildung 4.16b wurde deshalb die Leitfähigkeit gegenüber der vierten Wurzel der reziproken Temperatur aufgetragen, was dem Prozess des Variable-Range-Hopping entspricht [48, 49]. Die Leitfähigkeit wird dabei von der Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass es zu einem Sprung bzw. einem Tunnelprozess zu einem mehr oder weniger entfernten Nachbarzustand kommt. Die resultierende Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ wird in diesem Mechanismus durch $\sigma = \sigma_0 \exp(-1/T^{1/4})$ beschrieben. Die erwartete Gerade ist immer noch nicht ideal, aber die Übereinstimmung ist wesentlich besser als in Abbildung 4.16a.

4.4.2 Bauteilverhalten bei sehr hohen Temperaturen

Bei sehr hohen Temperaturen wird erwartet, dass es zu einer Umwandlung in der Morphologie der verwendeten amorphen Polymere bis hin zu einer chemischen Zersetzung kommt. Es wurden speziell aufgebaute PFETs (s. Abschnitt 3.2.3) eingesetzt, die eine Kennlinienmessung innerhalb eines Ofens erlauben. Als Referenz wurden die Ausgangskennlinien von etwa 30 Transistoren bei Raumtemperatur bestimmt und dann die Temperatur schrittweise erhöht, bis alle Bauteile zerstört waren. Dabei bedeutete eine Zerstörung, dass der Strom in dem betrachteten Bauteil in die Strombegrenzung des Messgerätes lief, was, wie weiter unten gezeigt, einem elektrischen Kurzschluss gleichkommt. Die Messung wurde zuerst

von 30°C bis 130°C in 10°C-Abständen durchgeführt und danach mit neuen Bauteilen von 90°C bis 130°C in 2°C-Abständen.

Das Ergebnis ist, dass bei den hohen Temperaturen ein Leckstrom durch den Isolator fließt, der mit der Temperatur bis zum Kurzschluss ansteigt. In Abbildung 4.17 sind diese Gate-Leckströme für beide Messzyklen aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Strom durch den Isolator bei Temperaturen zwischen 110°C und 120°C in die Strombegrenzung übergeht.

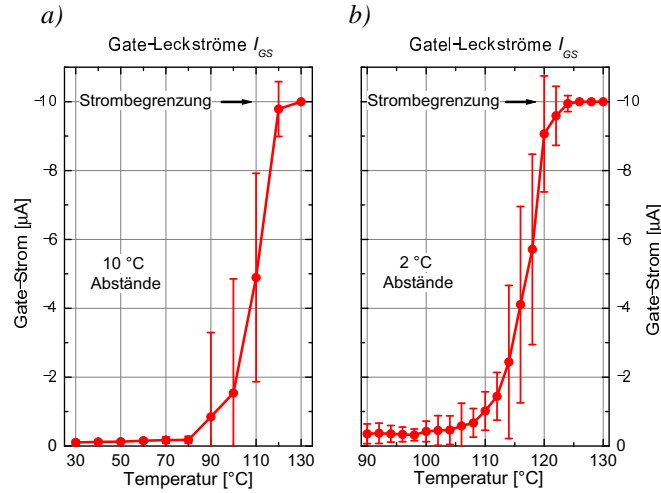


Abbildung 4.17: Gate-Leckströme durch den Isolator von Transistoren bei unterschiedlichen Temperaturen während der Messung von Ausgangskennlinien. Die Bauteile mit Strömen bis zur Strombegrenzung zeigen eine permanente Schädigung des Isolators. a) Messungen in Temperaturschritten von 10°C. b) Messungen in Temperaturschritten von 2°C an weiteren Bauteilen. (Ausgangskennlinien: $U_{DS} = 2\text{ V bis } -20\text{ V}$, $U_{GS} = 2\text{ V bis } -20\text{ V}$; Elektroden: Au; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30\text{ nm}$; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300\text{ nm}$)

Es zeigt sich aber auch, und dieses belegen Mikroskopaufnahmen (s. Abbildung 4.18), dass nach der Temperaturbehandlung die Transistoren an den Rändern der Gate-Elektrode Durchschläge des Isolators aufweisen und damit zerstört sind. Abschließende Messungen bei Raumtemperatur bestätigen eine permanente Schädigung der Isolatorschicht.

Da die angelegten Gate-source-Spannungen nicht in den Bereich der in Abschnitt 4.2 gemessenen Durchbruchsspannungen des Isolators reichen, stellt sich die Frage, aufgrund welcher Materialeigenschaft der Isolator zerstört wird. Um dies zu klären, wurde die Differential-Scanning-Calometrie-Messung (DSC) durchgeführt, um die Glaspunkte der verwendeten Materialien und Materialkombinationen mit den gemessenen Durchbruchstemperaturen zu korrelieren. Bei der DSC wird eine kleine Menge des Materials in einem Probengefäß erhitzt und dabei die zur Erwärmung benötigte Wärmemenge gegenüber der Temperatur des Material aufgezeichnet. Gemessen wurde sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen. Wegen des Ausgasens der im Material befindlichen Lösungsmittelreste wird diese Messung zweimal hintereinander durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt den zweiten Lauf der DSC-Messung an dem verwendeten Isolatormaterial.

Die Messung zeigt zwei Glasübergangstemperaturen bei $T_{G1} = 55^{\circ}C$ und $T_{G2} = 141^{\circ}C$. Dabei ent-

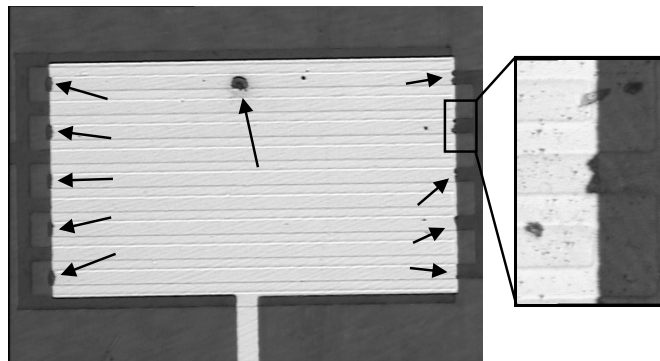


Abbildung 4.18: Transistor nach Messung der Ausgangskennlinien unter hohen Temperaturen. Zu sehen ist eine permanente Schädigung der Isolatorschicht. Ab 120°C ging der Gate-Leckstrom in die Strombegrenzung über. (Elektroden: $\text{Au } L/W = 50 \mu\text{m} / 20000 \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT $d_{\text{HL}} \approx 30 \text{ nm}$ Isolator: PMMA $d_{\text{ox}} \approx 300 \text{ nm}$)

sprechen die Glasübergangstemperaturen laut Literatur in etwa denen der Einzelmaterialien aus dem Isolatorgemisch, die bei $T_{G_1} = 52^{\circ}\text{C}$ und $T_{G_2} = 125^{\circ}\text{C}$ liegen. Die Ursache für die Differenzen liegt wahrscheinlich in den breiten Übergangsbereichen der Phasenübergänge, wie in Abbildung 4.19 angedeutet ist. So liegt z.B. der Onset-Punkt des T_{G_2} schon bei 120°C . Dieser Wert stimmt mit den Durchbruchstemperaturen der Transistormessungen überein, die zwischen 110°C und 120°C liegen. Dabei zeigt sich, dass das Erreichen des viskosen Zustands nur einer Komponente des Isolatormaterials nicht ausreicht, um zu einer Zerstörung zu führen. Erst nachdem das zweite Isolatormaterial seine Struktur von fest in viskos geändert hat, kommt es zu einem Durchbrennen des gesamten Isolators.

Da bei diesen Messungen die Bauteile während des Temperatureinflusses in Funktion waren, stellt sich die Frage, ob eine reine Lagerung unter hohen Temperaturen zu den gleichen Ergebnissen führen würde. Dazu wurde eine Charge für eine halbe Stunde einer Temperatur von 130°C ausgesetzt, ohne die Bauteile währenddessen in Betrieb zu nehmen. Nach Ablauf der Zeit wurde die Probe herausgenommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und fünf der auf diesem Substrat befindlichen Transistoren vermessen. Danach wurde die Probe für 30 Minuten einer Temperatur von 140°C ausgesetzt. Dieser Ablauf wurde in 10°C -Schritten bis 200°C fortgesetzt.

Das erstaunliche Ergebnis ist, dass die Bauteile erst nach einer Temperaturbehandlung von 200°C in der anschließenden elektrischen Vermessung zerstört werden. Unterhalb von Behandlungstemperaturen von 200°C zeigen die Isolatoren keinen erhöhten Leckstrom. In Abbildung 4.20 ist ein Bild eines zerstörten Transistors gezeigt. Deutlich sind die Spuren einer Erweichung zu erkennen, die vermuten lassen, dass das Isolatormaterial während der Wärmeeinwirkung den festen Zustand verlassen hat.

Damit erweist sich der Isolator als diejenige Schicht, die bei einer Temperaturerhöhung als erstes zerstört wird. Dabei sind allerdings die anderen Kenndaten der Bauteile nicht betrachtet worden wie z.B. On- und Off-Ströme. Deren Verhalten wird im folgenden Abschnitt untersucht.

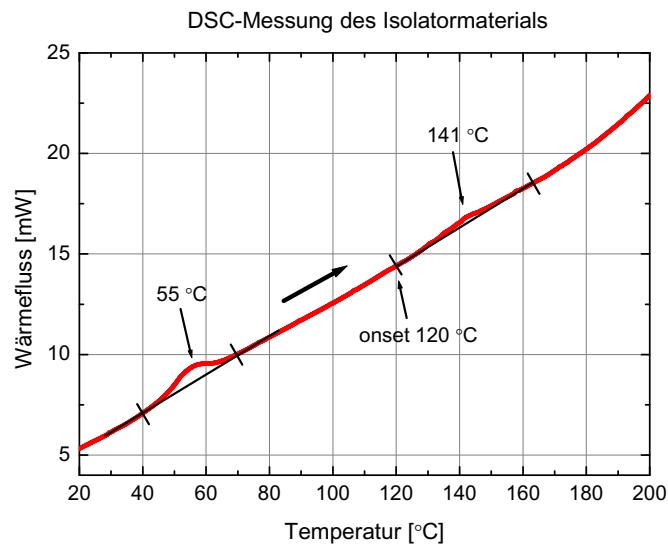


Abbildung 4.19: DSC-Messung des Isolatormaterials mit zwei Glasübergängen bei $T_{G1} = 55^\circ\text{C}$ und $T_{G2} = 141^\circ\text{C}$. Hierbei geht das Material vom festen in den viskosen Zustand über.

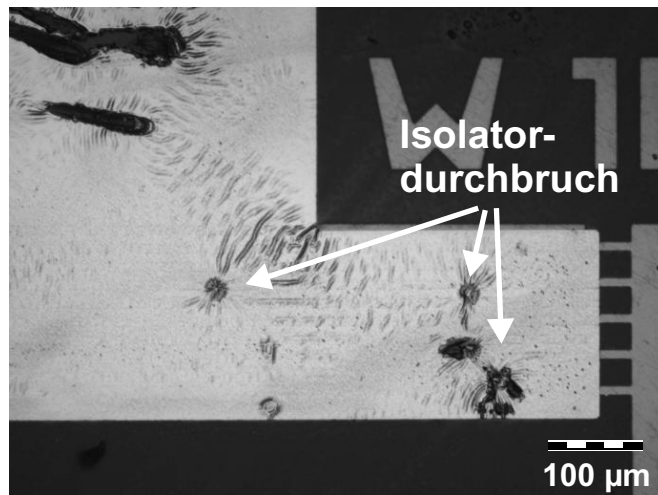


Abbildung 4.20: Bild eines sukzessive unter höheren Temperaturen gelagerten Transistors. Lichtmikroskopische Aufnahme nach der 200°C Behandlung und seiner anschließenden Zerstörung durch das Durchbrennen des Isolators im elektrischen Betrieb. (Elektroden: Au $L/W = 10\ \mu\text{m} / 10000\ \mu\text{m}$; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30\ \text{nm}$; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300\ \text{nm}$)

4.4.3 Langsame Zerstörungseffekte bei erhöhten Temperaturen

Schon bei den Messungen zur Grenzbelastung der Bauteile durch sehr hohe Temperaturen fiel ein Absinken des On-Stromes nach Wärmeeinwirkung auf. Um dies genauer zu untersuchen, wurden die elektrischen Charakteristiken der Transistoren nach und während der Einwirkung hoher Temperaturen gemessen. Dabei wurde erwartet, dass vor allem die Schicht des Halbleiters sehr empfindlich auf eine Temperaturänderung reagieren würde, besonders da in der Literatur mehrfach beschrieben wurde, dass

chemische Prozesse für die Degradation des Halbleiters verantwortlich seien, die bekanntermaßen bei erhöhten Temperaturen deutlich schneller ablaufen.

Als erstes wurde die reine Lagerung unter erhöhten Temperaturen betrachtet. Dafür wurden gleichartige Chargen bei den Temperaturen 30, 60, 80, 90, 100 und 130°C für 7 Stunden in einem Ofen gelagert (s. Abbildung 3.2). Als Referenz wurden vor Beginn bei jeder Charge die Ausgangskennlinien von 10 Transistoren bei einer konstanten Temperatur von 30°C gemessen. Danach befand sich die Probe für 7 Stunden unter der jeweils konstanten Lagerungstemperatur und wurde währenddessen nicht in Betrieb genommen. Nach Ablauf der Zeit wurden die Chargen dann auf 30°C abgekühlt und die Ausgangskennlinien der Transistoren gemessen.

In Abbildung 4.21 sind die On- und Off-Ströme bei den jeweiligen Temperaturen aufgetragen. Dafür wurden die Ströme gemittelt und ihre relative Änderung bezogen auf die Ströme der ersten Referenzmessung bestimmt. Diese relative Auftragung wurde gewählt, um die Streuung der Ströme durch die Herstellung bei den verschiedenen Chargen nicht berücksichtigen zu müssen.

Bei einer Einwirkung von 30°C ist nahezu keine Änderung des On- und Off-Stromes zu erkennen. Mit steigender Temperatur ändert sich das deutlich. Schon bei Einwirkung von 60°C erreicht der On-Strom nur noch 80% seines Ausgangswertes. Der Einfluss auf den Off-Strom ist dabei noch stärker, dieser sinkt bis auf 50% ab. Die Änderung des On-Stromes folgt dabei in etwa linear der Temperatur. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den Änderungen des Off-Strom schon ab 80°C eine Art Sättigung.

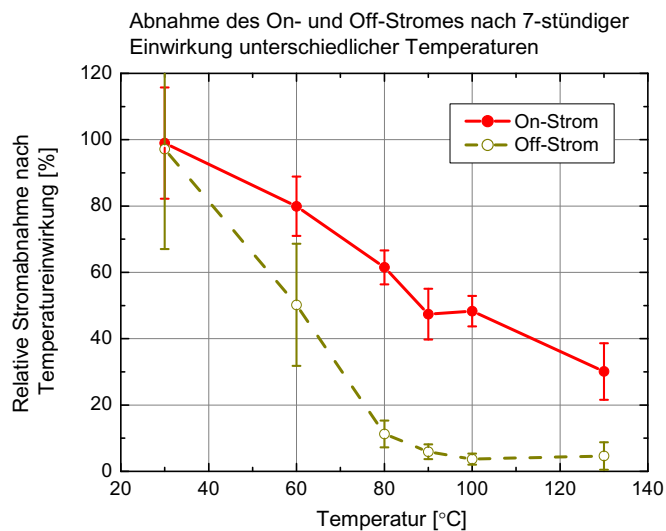


Abbildung 4.21: Mittlere On- und Off-Ströme von jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Ofen für 7 Stunden gelagerten Transistoren. (Ausgangskennlinien: $U_{DS} = 2 \text{ V}$ bis -20 V , $U_{GS} = 0 \text{ V}$ bis -20 V ; Elektroden: Au; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30 \text{ nm}$; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$)

Um das Verhalten der Kenndaten für noch höhere Temperaturen festzustellen, wurde eine einzelne Charge mit 50 Transistoren in einem Ofen erhitzt. Als Referenz wurden die Kenndaten von fünf Transistoren ermittelt, indem die Ausgangskennlinien bei Raumtemperatur (25°C) bis -30 V gemessen wurden. Danach wurde die Probe für 30 Minuten in einem Ofen bei 130°C gelagert. Nach dieser Zeit folgte die

erneute Messung der Transistorcharakteristiken. Dieselbe Probe wurde danach wieder bei einer um 10°C erhöhten Temperatur für weitere 30 Minuten gelagert. Dieser Vorgang wurde bis zu einer Temperatur von 200°C fortgesetzt, so dass die Transistoren am Ende allen Temperaturen ausgesetzt waren.

Der Verlauf der resultierenden On- und Off-Ströme gegenüber der Lagertemperatur ist in Abbildung 4.22 aufgetragen. Bei 130°C sind die On-Ströme bereits auf 34% und die Off-Ströme auf etwa 5% gefallen. Diese Werte entsprechen denen der vorigen Messung aus Abbildung 4.21. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer weiteren deutlichen Verringerung der Ströme. Die gewählte logarithmische Auftragung ist notwendig, da sich die Ströme um etwa 3 Größenordnungen ändern. Dabei bleiben die Formen der Transistor-Kennlinien im Wesentlichen erhalten, nur die erreichbaren Ströme verringern sich, und ein etwas ausgeprägteres Sättigungsverhalten ist zu beobachten.

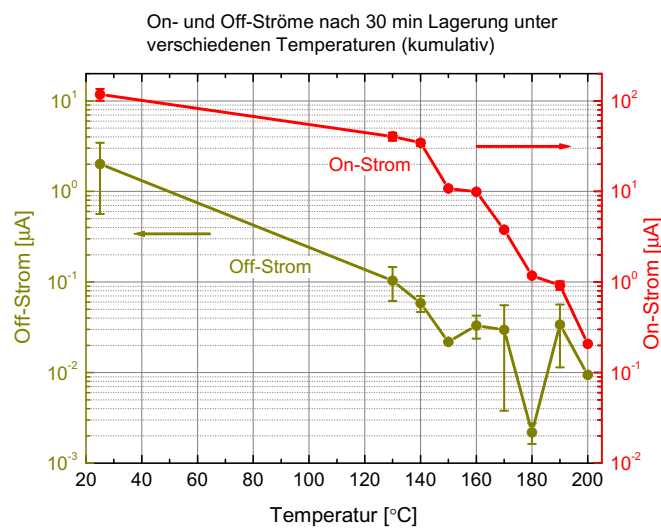


Abbildung 4.22: Mittlere On- und Off-Ströme nacheinander unter verschiedenen Temperaturen für je 30 Minuten gelagerter Transistoren einer Charge. (Ausgangskennlinien: $U_{DS} = 2\text{ V bis } -30\text{ V}$, $U_{GS} = 0\text{ V bis } -30\text{ V}$; Elektroden: $\text{Au } L/W = 10\text{ }\mu\text{m} / 10000\text{ }\mu\text{m}$; Halbleiter: $\text{P3HT } d_{HL} \approx 30\text{ nm}$; Isolator: $\text{PMMA } d_{ox} \approx 300\text{ nm}$)

In den beiden vorgestellten Versuchen wurde ein starker Einfluss der Temperatur auf die elektrischen Eigenschaften der Transistoren festgestellt. Wie bereits angesprochen zielte die erste Vermutung auf eine Degradation des Halbleiters. Um dieses genauer zu untersuchen, wurde eine DSC-Messung des ungelösten Halbleiters in einem Temperaturbereich von 40°C bis 200°C durchgeführt. Ebenso wie bei der Zerstörung des Isolatormaterials wurde hier bei steigenden Temperaturen eine Morphologieänderung des Halbleitermaterials erwartet.

Das Ergebnis in Abbildung 4.23 zeigt keine Glasübergänge, so dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung in der Morphologie zu finden ist. Somit kann die Degradation des Halbleiters als Ursache für die veränderten Funktionswerte ausgeschlossen werden.

Die bisher betrachtete Degradation bezieht sich auf das gesamte Bauteil. Nach Ausschluss der Morphologieänderung des Halbleiters ist der nächste Schritt die Identifikation der für die Funktionsänderung verantwortlichen Schicht. Dafür wurden innerhalb der Herstellung eines Transistors gezielte Tempera-

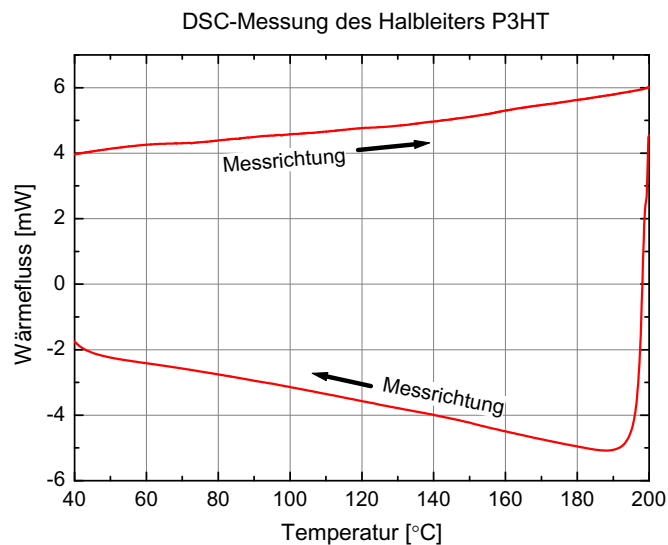


Abbildung 4.23: Zweiter Lauf einer DSC-Messung am Halbleiter P3HT. Weder beim Erwärmen noch beim Abkühlen zeigen sich Glasübergänge.

turschritte eingebracht. Als Referenz wurden die mittleren On- und Off-Ströme bei $U_{DS} = -30$ V und $U_{GS} = -30$ V bzw. 0 V eines Standardbauteils genommen, das nur mit einer maximalen Temperatur von 50°C in Kontakt kommt. Die Toleranzen berechnen sich über die aus Abschnitt 4.1.1 gefundenen maximalen Abweichungen. Der schematische Ablauf der Versuche ist in Abbildung 4.24 dargestellt.

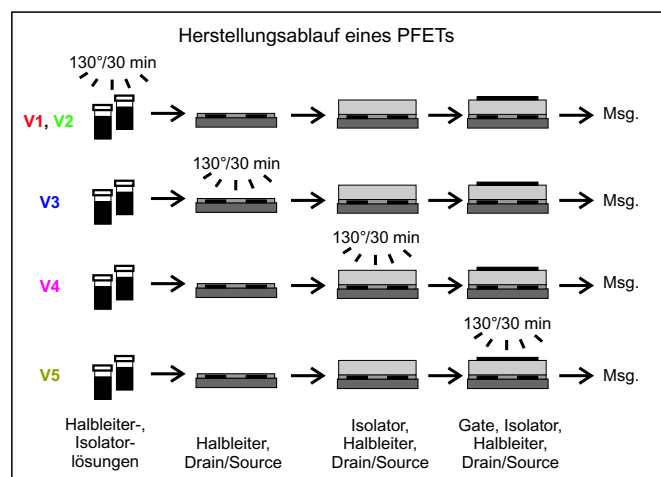


Abbildung 4.24: Versuchsbeschreibung zu Abbildung 4.25: Bei der Herstellung der PFETs wurde bei V1 der Halbleiter und bei V2 der Isolator für 30 Minuten mit 130°C erhitzt. Bei V3 wurde die Halbleiterschicht auf den Drain- und Source-Elektroden und in V4 wurden diese Schichten inklusive des Isolators erhitzt. Bei V5 wurden die fertigen Transistoren erhitzt.

Als erster Versuch (V1) wurde der Halbleiter vor der Bauteilherstellung in Chloroform aufgelöst und bei einer Temperatur von 130°C für 30 Minuten gelagert. Das verdampfte Lösungsmittel Chloroform wurde nach dem Temperaturschritt ersetzt und mit dem so behandelten Halbleiter eine Standardpro-

be aufgebaut und vermessen. Im nächsten Versuch (V2) wurde diese Wärmebehandlung nur an der Isolatorlösung durchgeführt. Im dritten Versuch (V3) wurde eine bereits auf die Drain-source-Schicht aufgebraute Halbleiterschicht behandelt und danach zu einem Transistor vervollständigt. Beim vierten Versuch (V4) wurde der Temperaturschritt nach dem zusätzlichen Aufbringen der Isolatorschicht angewendet, wohingegen im fünften Versuch (V5) erst die fertige Probe der Temperatur ausgesetzt wurde. In einem zusätzlichen Versuch (V6) wurde eine vollständige Probe innerhalb einer Glovebox bei 100°C für 7 Stunden gelagert. Alle zusätzlichen, zur Herstellung der kompletten Transistoren notwendigen Schritte belasteten die Bauteile maximal mit einer Temperatur von 50°C, sie sind also gegenüber den Versuchen V1-V6 vernachlässigbar. In Abbildung 4.25 sind die gemittelten On- und Off-Ströme aus den Versuchen aufgetragen.

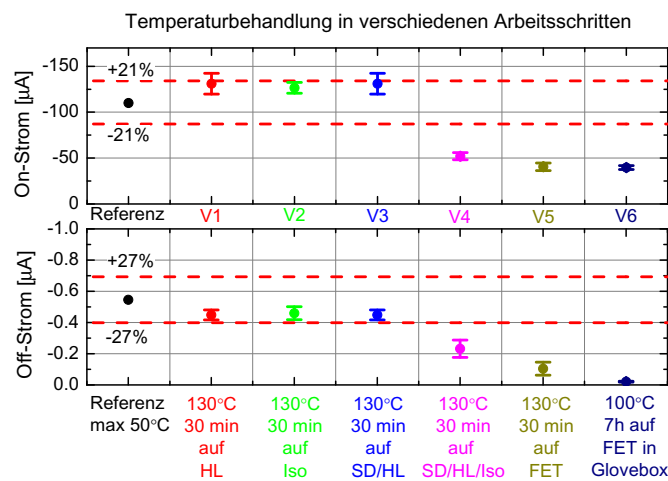


Abbildung 4.25: On- und Off-Ströme von Transistoren, die innerhalb ihrer Herstellung an unterschiedlichen Stellen einer Temperaturbehandlung von 130°C / 30 Minuten ausgesetzt wurden. Temperaturbehandlung bei V1 der Halbleiterlösung, bei V2 der Isolatorlösung, bei V3 der Halbleiterschicht auf den Drain- und Source-Elektroden, bei V4 dieser Schichten inklusive des Isolators, bei V5 die fertigen PFETs und bei V6 komplette PFETs innerhalb einer Glovebox. (Ausgangskennlinien: $U_{DS} = 2 \text{ V bis } -30 \text{ V}$, $U_{GS} = 0 \text{ V bis } -30 \text{ V}$; Elektroden: $\text{Au } L/W = 10 \text{ } \mu\text{m} / 10000 \text{ } \mu\text{m}$; Halbleiter: $\text{P3HT } d_{HL} \approx 30 \text{ nm}$; Isolator: $\text{PMMA } d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$)

Die On- und Off-Ströme der Versuche 1 bis 3 liegen innerhalb der Toleranzen der Referenzprobe. Das bedeutet, dass die Temperaturbehandlung nicht zu einer Degradation in der Halbleiterschicht führt. Erst nachdem die Isolatorschicht hinzu kommt, wird eine deutliche Degradation sichtbar. Dies ist aber nicht durch eine Degradation in der Isolatorschicht verursacht, da diese auch im Versuch 2 auftreten müsste. Die Versuche 4 und 5 zeigen, dass es erst zu einer Degradation kommt, wenn das Interface Halbleiter-Isolator einem Temperaturschritt unterzogen wird. Der zusätzliche Versuch 6 in der Glovebox zeigt, dass eine Degradation ebenfalls unter Luftausschluss auftritt. Daraus lässt sich schließen, dass Sauerstoff oder Wasser nicht die Ursache für den Degradationsmechanismus darstellen. Für diese Aussage muss allerdings eine Annahme getroffen werden. So darf der in der Probe vor dem Einschleusen in

die Glovebox vorhandene Sauerstoff oder das Wasser nicht für eine Degradation ausreichen.

Dieses Ergebnis gibt den Hinweis, dass es sich bei der Degradation nicht um eine chemische Reaktion handelt, die auf die einzelnen Schichten wirkt. Vielmehr sind am Übergang von Halbleiter und Isolator die Einflüsse beider Schichten zu betrachten. Grundsätzlich könnte auch eine rein physikalische Ursache möglich sein, wie z.B. ein Ablösen des Isolators von der Halbleiterschicht. Um dies abzuschätzen, lässt sich eine Überschlagsrechnung durchführen. Nimmt man an, dass sich beim Ablösen der Schichten ein mit Luft gefüllter Hohlraum bildet, so tritt dies im Transistor als zusätzliche Reihenkapazität zur Gatekapazität auf, die sich reziprok zu dieser addieren würde. Aus der theoretischen Gleichung 2.2 für den Drain-Strom folgt, dass das Verhältnis der Ströme dem Verhältnis der Kapazitäten entspricht. Mit den typischen Materialparametern würde eine On-Strom-Änderung um 70% einer Dicke des Hohlraums von 300 nm entsprechen. D.h. der Hohlraum wäre ebenso dick, wie die Isolatorschicht selber. Da auch Stromänderungen von über 90% auftraten, die noch größere Hohlräume erfordern würden, erscheint eine reine, großflächige Ablösung der Schicht als nicht sehr wahrscheinlich. Außerdem sollte eine großflächige Ablösung optisch sichtbar sein.

Zusätzlich zu den bisherigen Untersuchungen kann das zeitliche Temperaturverhalten der Degradation bestimmt werden. Damit lässt sich feststellen, ob z.B. ein temperaturaktivierter Prozess vorliegt. Im Experiment wurden dafür die Bauteile während der Temperatureinwirkung im Ofen (s. Abbildung 3.2) gemessen. Als Temperaturen wurden 30, 60, 80, 90 und 100°C gewählt und pro Temperatur jeweils eine neue Probe verwendet. Alle Proben waren der jeweiligen Temperatur für 7 Stunden ausgesetzt. In dieser Zeit wurde von jedem Transistor 100 Mal ein gesamtes Ausgangskennlinienfeld bis -20 V gemessen und daraus die On- und Off-Ströme bestimmt.

In Abbildung 4.26 sind die über vier Transistoren je Charge gemittelten Ströme aufgetragen. Dabei wurden die Ströme auf die Anfangsströme normiert. Um den Verlauf zu erkennen ist dies erforderlich, da die absoluten Werte der Ströme deutlich von der Temperatur abhängen, wie in Abschnitt 4.4.1 gezeigt wurde. Die Messungen bei 30°C zeigen nahezu keine Änderungen der On- und Off-Ströme über die Zeit von 7 Stunden. Im Gegensatz dazu kommt es bei 60°C bereits zu einer deutlichen Degradation. Der generelle Verlauf der On- und Off-Ströme zeigt ein multi-exponentielles Abklingverhalten. Zu der Sättigung der Ströme über lange Zeiten kommt ein weiteres Sättigungsverhalten der Off-Ströme gegenüber der Temperatur hinzu, das auch schon bei den Off-Strömen in Abbildung 4.21 zu finden war. Zusätzlich ist in Abbildung 4.26 für jede Temperatur die relative Stromänderung bei 30°C vor und nach der Temperaturbehandlung als Referenz angetragen. Diese Messwerte resultieren aus Bauteilen, die während der erhöhten Temperaturen nicht in Betrieb waren.

Die Referenzmessungen zeigen, dass die Ströme der Bauteile während der Lagerung auch ohne Betrieb sinken. Ferner ist bei den Betriebsmessungen bei 30°C nahezu keine Degradation zu finden. So ist es wahrscheinlich, dass der Anteil der Belastung, der durch die Messung selber auf die Bauteile wirkt, nicht entscheidend zur Degradation beiträgt, und das Sinken der Ströme hauptsächlich von der Temperaturbehandlung verursacht ist. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen unter Normalbedingungen, wobei selbst nach etwa 1000 Betriebsstunden keine Degradation zu beobachten war. Die stärkere Stromabnahme der Referenzbauteile gegenüber den Transistoren unter erhöhten Temperaturen ist vermutlich darauf

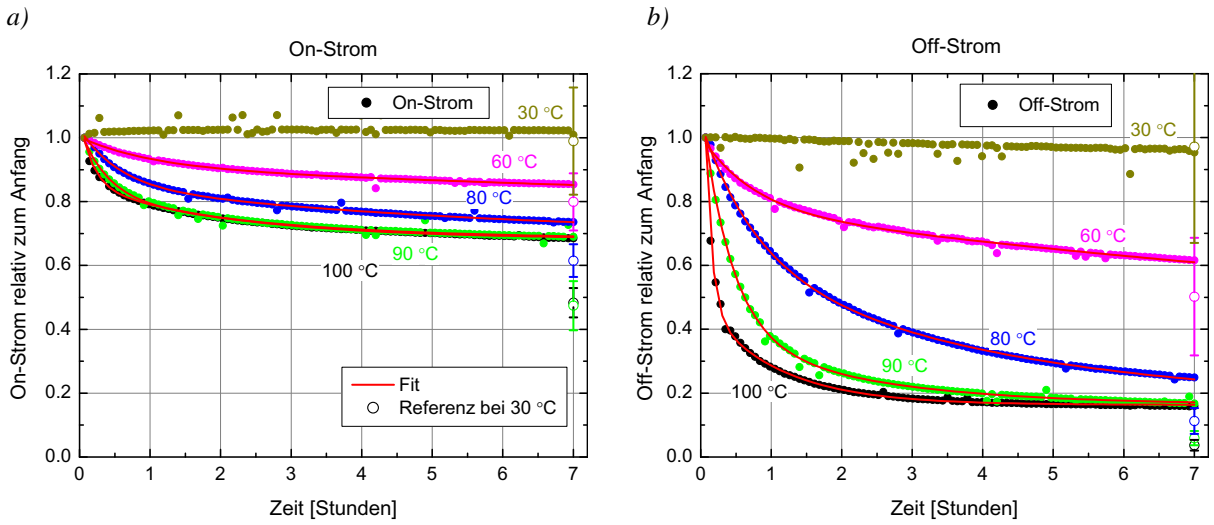


Abbildung 4.26: Relative Änderung der a) On- und b) Off-Ströme bei Einwirkung unterschiedlicher Temperaturen während des Betriebs über einen Zeitraum von 7 Stunden. Die zusätzlichen Messwerte bei 7 Stunden sind Referenzmessungen bei 30°C. (Ausgangskennlinien: $U_{DS} = 2 \text{ V}$ bis -20 V , $U_{GS} = 0 \text{ V}$ bis -20 V ; Elektroden: Au; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30 \text{ nm}$; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$)

zurückzuführen, dass die Bauteile in der einige Minuten dauernden Anheizphase vor der allerersten Messung bereits eine Schädigung erfahren haben und somit mit einem niedrigeren Strom beginnen.

Die Ströme aus Abbildung 4.26 können mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion mit zwei Zeitkonstanten genähert werden. Darin ist die Annahme enthalten, dass für die Degradation auch zwei Mechanismen verantwortlich sind, die unterschiedlich schnell auf die Transistoren einwirken. Dafür wurde der Verlauf der On- und Off-Ströme aus den Abbildungen 4.26a und b mit der Gleichung 4.1 genähert. Die Konstante y_0 ist dabei als unabhängig von der Temperatur angenommen und somit für alle Kurven je Graph gleich.

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \left| y_0 \neq f(T) \right. \quad (4.1)$$

Die je Graph und je Temperatur aus der Näherung ermittelten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 sind in Abbildung 4.27 logarithmisch gegenüber der reziproken Temperatur gezeichnet. Es bestätigt sich, dass, wie schon in der Abbildung 4.26 zu sehen war, eine höhere Temperatur zu einer schnelleren Degradation führt. Dies ist konsistent mit einem temperaturaktivierten Mechanismus, der sich mit Gleichung 3.2 beschreiben lässt. Nähert man die Zeitkonstanten in Abbildung 4.27 durch eine Gerade, entspricht die Steigung der Geraden der Aktivierungsenergie E_a/k .

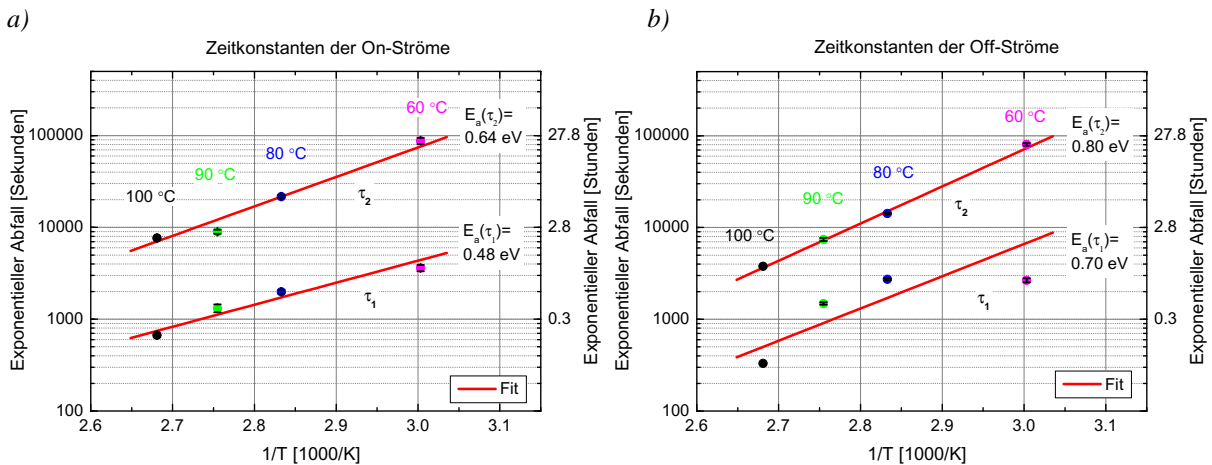


Abbildung 4.27: Arrhenius-Auftragung der Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 aus den exponentiellen Abfällen der a) On- und b) Off-Ströme aus Abbildung 4.26.

Die daraus ermittelten Aktivierungsenergien für die verschiedenen Zeiten sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Werte liegen im gleichen Bereich wie Aktivierungsenergien für Degradationsreaktionen organischer Leuchtdioden [50]. Allgemeine Werte für Aktivierungsenergien von chemischen Reaktionen beginnen etwa bei Werten um 0,6 eV [42].

Aktivierungsenergie E_a	aus On-Strömen [eV]	aus Off-Strömen [eV]
Degradationszeit τ_1	0.476 ± 0.025	0.698 ± 0.014
Degradationszeit τ_2	0.636 ± 0.019	0.803 ± 0.010

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien für die On- und Off-Ströme aus dem Temperaturverhalten der Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 aus Abbildung 4.27.

Die Messungen zeigen, dass die beobachtete Degradation der Transistoren unter Wärmeeinwirkung temperaturaktiviert ist. Das bedeutet, dass durch Erhöhung der Temperatur die verantwortliche Degradationsreaktion exponentiell schneller abläuft. In den bereits zuvor dargestellten Messungen hat sich gezeigt, dass es nur zu einer Degradation kommt, wenn im Transistor der Halbleiter und der Isolator während des Temperaturschritts bereits in Kontakt sind. Betrachtet man den Halbleiter P3HT, so sind bei ungenügender Reinigung stets ionische Verunreinigungen aus der Materialsynthese darin zu finden, die an der Degradation beteiligt sein könnten. Um dies zu untersuchen, sollten speziell gereinigte Halbleiter und Isolatoren verwendet werden. Als weitere Ursache ist auch ein rein physikalischer Mechanismus nicht ganz auszuschließen, obwohl die durchgeführte Abschätzung Hohlräume zwischen Isolator und Halbleiter von über 300 nm fordert. Es könnte zumindest zu einer teilweisen Ablösung der Isolatorschicht kommen, die durch das Verdampfen des Restlösungsmittels verursacht wird. In zukünftigen Versuchen sollte dieser Punkt ausgeschlossen werden, indem durch eine Vakuumbehandlung innerhalb der Herstellung das Restlösungsmittel entfernt wird.

Die hier gezeigten zum Teil starken Temperatureinflüsse wurden in eigenen frühen Untersuchun-

gen nicht gemessen [30]. Hierbei handelte es sich zwar um Bauteile mit den gleichen Materialien, aber innerhalb ihrer Herstellung wurden Temperaturschritte von über 50°C verwendet. So zeigten die früheren Transistoren geringere On-Ströme, was einer niedrigeren Feldeffektbeweglichkeit entspricht. Es ist wahrscheinlich, dass diese Bauteile bereits vor der Messung durch Temperatur beschädigt waren, so dass später keine weitere Degradation zu messen war. Dies ist konsistent damit, dass die Degradation, wie in Abbildung 4.26 gezeigt, sättigt, d.h. dass die Schädigung mit Erhöhen der Temperatur nicht entscheidend vergrößert werden kann. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wurde im Gegensatz zu früher darauf geachtet, die Bauteile bei niedrigen Temperaturen zu prozessieren, um eine Alterung durch Temperatureinflüsse unbeeinflusst untersuchen zu können.

Abschließend zu den Temperatureinflüssen sei gesagt, dass trotz des sehr starken Absinkens des Stromes bei hohen Temperaturen die Funktion von integrierten Schaltungen grundsätzlich möglich ist. Durch das stärkere Absinken des Off-Stromes gegenüber dem On-Strom kommt es zu einem Steigen des On-Off-Verhältnisses, welches entscheidend für die Funktion von komplexen Schaltungen ist. Durch den verminderten On-Strom, der einer geringeren Feldeffektbeweglichkeit entspricht, kommt es allerdings bei Schaltungen wie z.B. Ringoszillatoren zu einer Verringerung der maximalen Frequenz.

4.5 Degradation durch Feuchte

Der letzte Punkt in der Betrachtung von Umweltfaktoren ist der Einfluss von Feuchte, bzw. Wasser auf die Bauteile. Im ersten Abschnitt wird die Alterung unter feuchtwarmen Bedingungen betrachtet, während im zweiten Abschnitt die zerstörerischen Effekte untersucht werden.

4.5.1 Alterung in feuchtwarmer Atmosphäre

Unter Umgebungsbedingungen befinden sich Bauteile immer im Kontakt mit Feuchte aus der Umgebungsluft. Da keines der verwendeten Materialien eine chemische Barrierschicht darstellt, muss davon ausgegangen werden, dass die Luftfeuchtigkeit alle organischen Schichten der Bauteile durchdringen kann. Diese Tatsache bestätigt sich sehr schnell, da Bauteile, die unter sehr feuchten Bedingungen gelagert werden, hohe Ströme aufweisen. Diese Ströme erreichen normale Stärken, nachdem die Bauteile getrocknet worden sind. Es stellt sich nun die Frage, ob das Wasser einen zerstörenden Effekt auf die Bauteile hat oder nur reversibel in die Funktionsschichten eingelagert wird. Natürlich ist zu beachten, dass bei Versuchen mit erhöhten Temperaturen die im letzten Abschnitt beobachtete Degradation berücksichtigt werden muss.

Zur Bestimmung des Feuchteinflusses wurde eine Charge mit Transistoren in einer Klimakammer (s. Abbildung 3.4) unter *triple-85*-Bedingungen gelagert, was bedeutet, dass die Kammer eine Atmosphäre mit 85°C und 85% relativer Luftfeuchtigkeit beinhaltet, und die Lagerungszeit die Mindestdauer von 85 Stunden übersteigt. Da die Alterung bestimmt werden sollte, wurden die Bauteile während dieser Lagerzeit nicht in Betrieb genommen. Zur Charakterisierung wurden die Ausgangskennlinien der Transistoren vor der Lagerung in der Klimakammer als Referenz genommen. Nach Ablauf von 93 Stunden wurde die Charge in einem separaten Ofen für 60 Minuten bei 60°C getrocknet und erneut vermessen.

In Abbildung 4.28 ist das Ergebnis dieser Messungen dargestellt. Darin ist die über 15 Transistoren gemittelte Ausgangskennlinie für verschiedene Gate-source-Spannungen vor und nach der Alterung zu sehen. Um die Unterschiede in den On- und Off-Kennlinien genauer analysieren zu können, sind in Abbildung 4.28b und c diese Kennlinien für $U_{GS} = 0$ V und $U_{GS} = -30$ V nochmals separat aufgetragen. Der On-Strom sinkt aufgrund der Alterung in der Klimakammer um 30%, während der Off-Strom um 88% abnimmt.

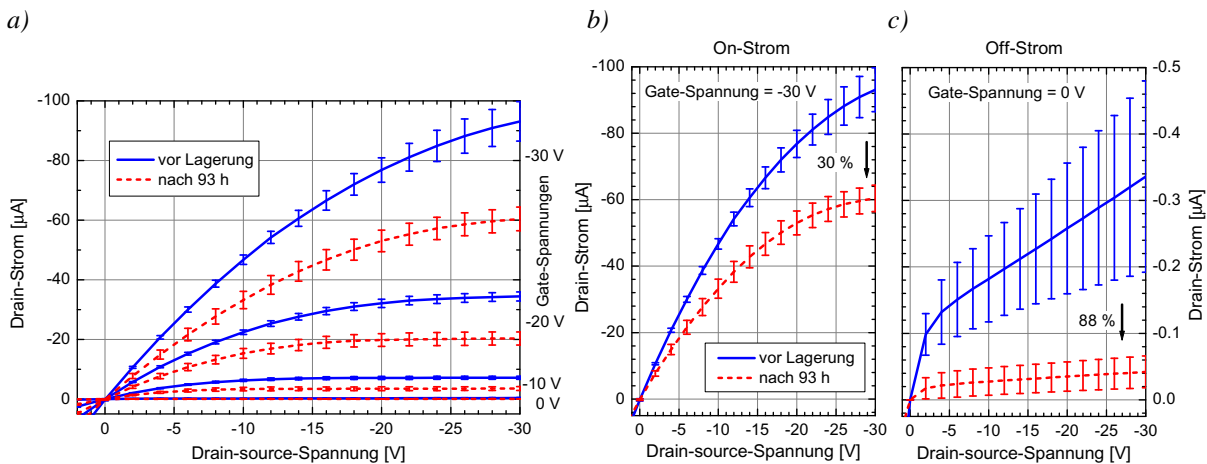


Abbildung 4.28: Gemittelte Ausgangskennlinien vor und nach 93 Stunden Alterung in einer Klimakammer mit 85/85-Bedingungen, d.h. 85°C und 85% relative Luftfeuchtigkeit. a) Das Kennlinienfeld bei angezeigten Gate-source-Spannungen. Davon herausgehoben b) die On-Kennlinie bei $U_{GS} = -30$ V und c) die dazugehörige Off-Kennlinie bei $U_{GS} = 0$ V. (Elektroden: Au; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30$ nm; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300$ nm)

Vergleicht man diese Zahlen mit Transistoren aus der Temperaturmessung von Abbildung 4.21, so wird eine gute Übereinstimmung beobachtet. Dabei kam es bei den Transistoren bei einer Temperaturbehandlung von 80°C zu einer Abnahme des On-Stromes um etwa 38% und des Off-Stromes um 89%. Der Unterschied kann auf die um 5°C abweichende Temperatur beider Messungen zurückgeführt werden und liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Die unterschiedliche Zeit von 93 Stunden in der Klimakammer und 7 Stunden in der Temperaturkammer sollte keinen Unterschied darstellen, da bei der Degradation durch Temperatur die oben bereits mehrmals angesprochene Alterungssättigung auftritt. Damit erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass die aufgetretene Degradation in dem Feuchteversuch allein durch die beteiligte Temperatur verursacht wurde. Auffallend ist auch das ausgeprägtere Sättigungsverhalten des Stromes in den Kennlinien nach der Lagerung, welches schon bei den Temperaturuntersuchungen beobachtet wurde.

Die Ergebnisse wurden ebenfalls an komplexen Schaltungen überprüft. Um das Verhalten der Transistoren demjenigen einer integrierten Schaltung gegenüberstellen zu können, wurden Ringoszillatoren aus derselben Charge wie die bereits gemessenen Transistoren untersucht. Dabei waren die Schaltungen ebenfalls den 85°C und der 85% relativen Feuchte für 93 Stunden ausgesetzt.

In Abbildung 4.29a sind die Ausgangssignale eines solchen Ringoszillators vor und nach der Lagerung gezeigt. Bei einer konstanten Versorgungsspannung von -50 V zeigt das ursprüngliche Signal eine Frequenz von 10.4 kHz. Nach der Lagerung sinkt die Frequenz auf 6.6 kHz ab. Der Peak-to-peak-Strom

des Signals bleibt dagegen über den Versuch konstant, jedoch sinken beide Niveaus um ca. $1.5 \mu\text{A}$. In Abbildung 4.29b ist die Abhängigkeit der Frequenz von der angelegten Versorgungsspannung vor und nach der Alterung aufgetragen. Beide Kurven beginnen mit der Spannung, bei der das Bauteil zu oszillieren beginnt.

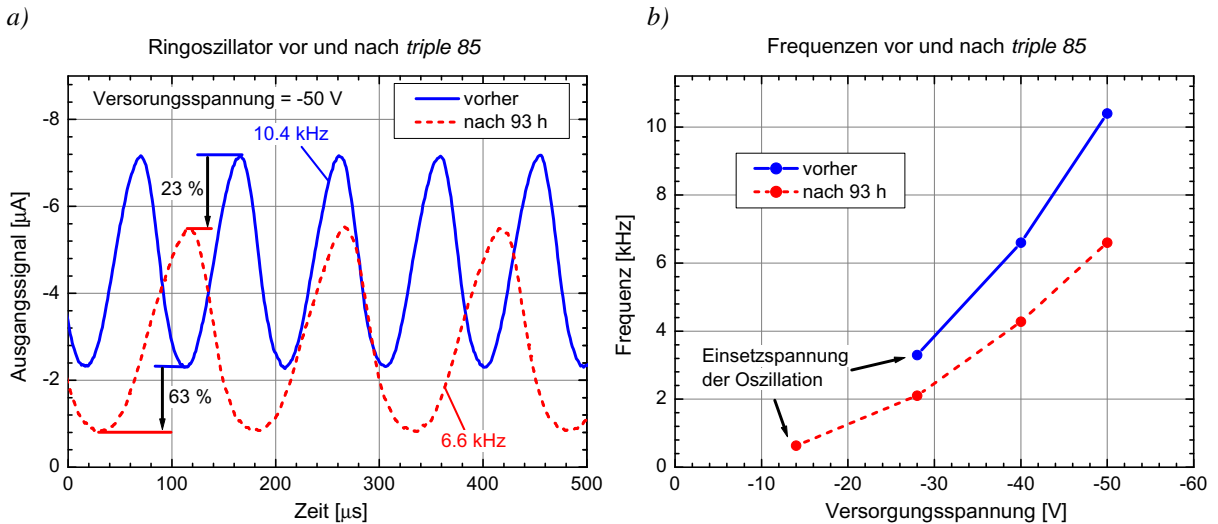


Abbildung 4.29: a) Ausgangssignale eines Ringoszillators vor und nach der Alterung von 93 Stunden in einer 85/85-Atmosphäre. b) Schwingungsfrequenz des Ringoszillators bei verschiedenen Versorgungsspannungen. (5 Stufen, $L/W = 10 \mu\text{m} / 400 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m} / 1000 \mu\text{m}$; Elektroden: Au; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30 \text{ nm}$; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300 \text{ nm}$)

Versucht man nun die Ergebnisse der Transistoren mit denen des Ringoszillators zu vergleichen, so ist am eindeutigsten die Änderung in der Frequenz zu erklären. Hier sinkt der Ringoszillator um etwa 36% . Dies geht einher mit dem gesunkenen On-Strom der Transistoren von etwa 30% , der mit einer verringerten Beweglichkeit zusammenhängt. Da mit dem On-Strom die Kapazitäten innerhalb des Ringoszillators aufgeladen werden, lässt sich die Veränderung der Frequenz mit der Veränderung der Beweglichkeit erklären. Aus Abbildung 4.29b ist ersichtlich, dass dieser Zusammenhang überlinear ist.

Der Off-Strom beeinflusst durch sein gegenüber dem On-Strom stärkeres Absinken die Einsatzspannung. Schaltungstechnisch hängt die Einsatzspannung wesentlich von dem erreichten On-Off-Verhältnis ab. Dieses steigt bei den Transistoren um mehr als eine Größenordnung von etwa 280 auf etwa 1400, wofür jedoch auch hauptsächlich das Absinken des Off-Stromes verantwortlich ist (s. Abbildung 4.28c). Somit ist das minimal erforderliche Verhältnis für den Einsatz einer Oszillation schon bei niedrigeren Spannungen erreicht, und es kommt zum früheren Einsetzen der Oszillation, wie in Abbildung 4.29b zu sehen ist. Allerdings lassen sich hierzu nur qualitative Aussagen treffen, da die zusätzliche Änderung im Sättigungsverhalten ebenfalls einen gewissen Einfluss auf die Einsatzspannung hat.

Die Potentialniveaus, die das Ausgangssignal des Ringoszillators vor und nach dem triple-85-Test erreicht, lassen sich nicht so eindeutig zuordnen. Tiefer gehende Interpretationen für das Verhalten der Transistoren gegenüber den Ringoszillatoren würden ausgiebige numerische Simulationen benötigen,

die nicht Gegenstand dieser Untersuchung waren.

4.5.2 Zerstörung durch Wassereinwirkung

In den Versuchen zur Alterung in der Klimakammer konnte beobachtet werden, dass Feuchtigkeit in die Bauteile eindrang. Bei Betrieb der Bauteile innerhalb der Klimakammer konnte aber keine Degradation aufgrund des erhöhten Stromes beobachtet werden. Allerdings erfolgte die Belastung kurzzeitig und bei fester Strombegrenzung. Es stellt sich die Frage, ob bei längerer, unbegrenzter Einwirkung des Stromes eine Ermüdung zu beobachten ist.

Um dies zu untersuchen, wurde eine Messung an 12 Transistoren durchgeführt. Damit es innerhalb der Klimakammern zu keinem Niederschlag eines Feuchtefilms auf die Bauteile und deshalb zu einem Kurzschluss kommt, wurde die Messung außerhalb auf dem Spitzenmessplatz (s. Abbildung 3.1) durchgeführt. Es wurde nicht die interdigitale Transistorform verwendet, sondern eine spezielle Geometrie, wie sie in Abbildung 4.30 zu sehen ist, bei der sich die Drain- und Source-Finger wie zwei lange Stäbchen gegenüber liegen. An diese Bauteile wurden jeweils konstante Drain-source- und Gate-source-Spannungen von -30 V angelegt. Wie in Abbildung 4.30a gezeigt, wurde am Ende der Stäbchen ein Tropfen destilliertes Wasser von oben auf den Transistor aufgebracht. Damit berührte er direkt die Gate-Elektrode und den Isolator, aber nicht die Kontaktiernadeln auf den Kontaktinseln.

Nach Anlegen der Spannung flossen für eine bestimmte Zeit normale Drain-Ströme und Gate-Ströme. Sehr abrupt kam es dann zu einem sprunghaften Anstieg des Gate-Stromes, der bis zu einem Durchbrennen des Isolators führte.

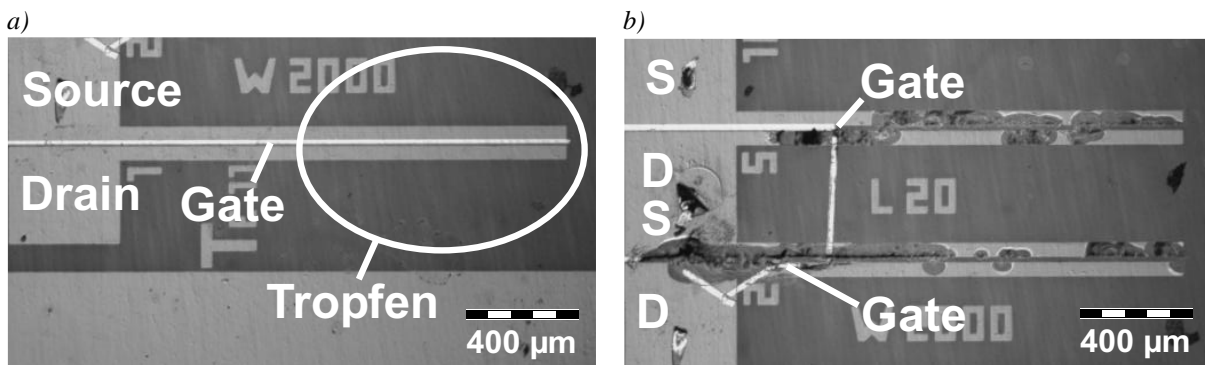


Abbildung 4.30: a) Mikroskopaufnahmen eines Stäbchentransistors wie schematisch unter Abbildung 2.8b beschrieben. Mitten über den Drain- und Source-Elektroden liegt die Gate-Elektrode. Auf die markierte Stelle wurde ein Wassertropfen von oben über die Elektroden gebracht. b) Stäbchentransistoren nach dem Betrieb unter Einwirkung von Wasser. ($U_{DS} = -30$ V, $U_{GS} = -30$ V; Elektroden: Au $L/W = 20$ µm / 2000 µm; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30$ nm; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300$ nm)

In Abbildung 4.30b sind die zerstörten Transistoren zu sehen. Die Gate-Elektroden fehlen oder sind verschoben, nachdem sie sich vom Isolator abgelöst haben. Dabei fand diese Ablösung nicht durch das Wasser statt, sondern erst bei dem Durchfließen des hohen Leckstromes. Zusätzlich sind Zerstörungen

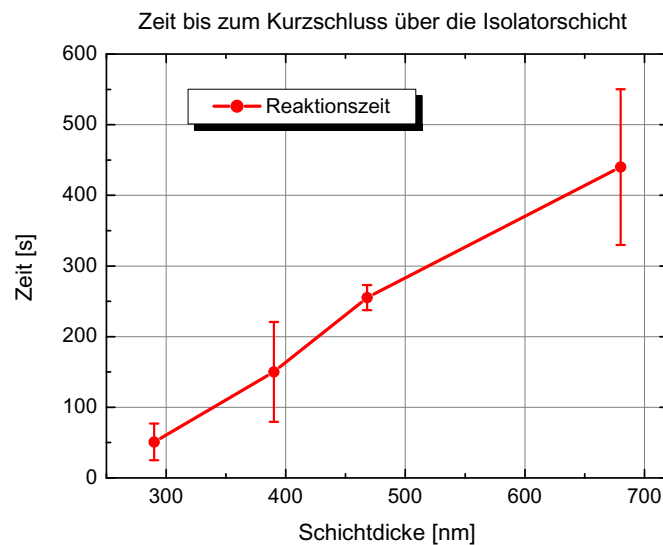


Abbildung 4.31: Zeiten bis zum Fließen eines Kurzschlussstromes nach der Benetzung von Transistoren mit Wasser gegenüber der Isolatorschichtdicke. Dies entspricht der Zeit, die das Wasser zur Diffusion durch die Isolatorschicht benötigt. ($U_{DS} = -30$ V, $U_{GS} = -30$ V; Elektroden: Au; Halbleiter: P3HT $d_{HL} \approx 30$ nm; Isolator: PMMA $d_{ox} \approx 300$ nm)

an den Drain- und Source-Fingern zu sehen. Um den Vorgang der Diffusion des Wassers durch die Isolatorschicht besser zu verstehen, wurden die Messungen bei unterschiedlich dicken Isolatorschichten durchgeführt. In Abbildung 4.31 sind die über jeweils 3 Bauteile gemittelten Zeiten bis zum Durchschlag aufgetragen.

Die Zerstörung wird sehr wahrscheinlich durch das eindringende Wasser verursacht, das einen Kurzschluss erzeugt. Nachdem es durch den Isolator diffundiert ist, entsteht in der Halbleiter- und Isolatorschicht ein Ladungstransport, der wahrscheinlich durch Ionen des Wassers verursacht wird. Vom elektrischen Feld kommt es zusätzlich zu einer Aufspaltung des Wassers in leitfähige Ionen, die den Strom ansteigen lassen. Das Ergebnis zeigt, dass das verwendete Isolatormaterial keine Barriere für Wasser darstellt. Somit kann bei Betrieb der Transistoren unter feuchten Bedingungen eine Schädigung nicht ausgeschlossen werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Stabilität und Lebensdauer von organischen Elektronikbauteilen. Dabei wurde der Fokus speziell auf polymere organische Halbleiter gelegt und auf die daraus herstellbaren polymeren Feldeffekttransistoren. In grundsätzlichen Messungen zeigten die optimierten polymerelektronischen Bauteile eine unerwartet hohe Stabilität und lange Lebensdauer. So konnte in verschiedenen Versuchen bei Transistoren und integrierten Schaltungen nach einem Jahr der Lagerung in Umgebungsluft keine messbare Alterung in den elektrischen Kennlinien festgestellt werden. Eine ebenfalls hohe Stabilität zeigten die Transistoren und Ringoszillatoren im Betrieb. In mehreren etwa 1000-stündigen Dauermessungen kam es zu keinen erkennbaren Ermüdungserscheinungen. Diese dauerhafte Funktion der Bauteile bedeutet gleichzeitig, dass es bei keiner der funktionellen Schichten zu einer Degradation kommt. So kann damit im Besonderen der organischen Halbleiterschicht in den Bauteilen entgegen der Literaturmeinung [16–27] eine hohe Stabilität und Lebensdauer unter Umgebungsbedingungen attestiert werden.

Eine Ursache von Instabilitäten in organischen Transistoren, die nicht auf Polymersubstraten hergestellt sind, konnte in der Verwendung von Siliziumoxid-Substraten gefunden werden. Hier zeigten die Bauteile eine deutliche Reaktion auf die normale Umgebungsluft. Zusätzlich ist beachtenswert, dass die untersuchten polymerelektronischen Bauteile eine sehr hohe Leistungsfähigkeit zeigen, wie z.B. an den Feldeffektbeweglichkeiten mit Werten um etwa $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu sehen ist. So fallen geringe Verminderungen aufgrund von Degradation hierbei relativ geringfügig aus. Bei Bauelementen mit niedrigeren Beweglichkeiten würden sie jedoch stärker ins Gewicht fallen. Für eine abschließende Bewertung aber ist immer die Funktionsfähigkeit der Bauteile zu beurteilen.

Durch die Untersuchung der Reaktion der Bauteile auf verschiedene Umweltfaktoren konnte ein umfassenderes Verständnis über die Stabilität der Bauteile erlangt werden. Als erster Aspekt wurde hierbei der Einfluss einer erhöhten Betriebsspannung betrachtet. Dabei konnte der Isolator als diejenige Schicht identifiziert werden, bei der es als erstes zu einer Schädigung der Bauteile kommt. Mit der Durchbruchfeldstärke wurde das Maß gefunden, diese Zerstörung mit der angelegten elektrischen Spannung in Verbindung zu bringen. Beim Überschreiten der Durchbruchfeldstärke kommt es durch einen plötzlichen, hohen Isolatorleckstrom zu einem Durchbrennen der Isolatorschicht und damit zu einer Zerstörung des

gesamten Bauteils.

Bei dem Gebrauch der hier verwendeten Bauteile und der dabei üblicherweise verwendeten elektrischen Spannungen von unter 100 V ist jedoch nicht mit dieser Art der Degradation zu rechnen. Dabei ist der entscheidende Faktor die Schichtdicke des Isolators. Wird es möglich, in zukünftigen Schritten die Herstellung der Isolatorschicht deutlich dünner zu realisieren, so können die für einen Durchbruch kritischen Feldstärken auch bei normalen Betriebsspannungen erreicht werden. Um dann die Zerstörung der Bauteile zu verhindern, müssten neue Isolatormaterialien gefunden werden.

Eine wesentliche Ursache der Degradation organischer Materialien stellt die Einstrahlung von Licht dar. So kommt es durch intensives Licht bei den untersuchten Polymerbauteilen zu einem massiven Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit, was an dem gesunkenen On-Strom sichtbar wird. Parallel geht damit eine Ausbleichung der Halbleiterschicht einher. Dieses konnte auch durch UV-Vis-Spektren untermauert werden. Der Mechanismus ließ sich mittels IR-Spektren als eine lichtinduzierte Reaktion des Polythiophens mit Sauerstoff erklären, bei der Doppelbindungen zerstört werden und die effektive Konjugationslänge des Polymers verkürzt wird.

Da das eingestrahlte Licht sich im sichtbaren Bereich des Wellenlängenspektrums befand, kann davon ausgegangen werden, dass als optische Verkapselung eine einfache dunkle Lackschicht ausreichen würde, um die beobachtete Degradation effektiv zu verhindern. Vorteilhaft ist dabei, dass man für die polymerelektronischen Schaltungen keine dem Licht ausgesetzten Bereiche benötigt, wie z.B. in organischen Leuchtdioden oder Solarzellen.

Als weiterer Einfluss auf die Stabilität konnte der Faktor Temperatur bestimmt werden. Dabei zeigte sich in Tieftemperaturmessungen, dass sich der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber der Temperatur im polymeren Halbleiter mit $\sigma = \sigma_0 \exp(-1/T^{1/4})$ entsprechend des Variable-Range-Hopping-Leitungsmechanismus verhält. Weitere Untersuchungen betrachteten das Verhalten der Bauteile unter stark erhöhten Temperaturen. Dabei konnte wiederum bei der Isolatorschicht das erste Auftreten einer Schädigung beobachtet werden. Die dazugehörige Temperatur wurde durch DSC-Messungen mit der Glasübergangstemperatur des Isolatormaterials identifiziert. Ein elektrischer Betrieb oberhalb dieser Temperatur führt zum Durchbrennen der Isolatorschicht. Aber auch ohne ein Überschreiten der Glasübergangstemperatur tritt ebenfalls eine Schädigung der Bauteile bei hohen Temperaturen ein. Dabei sinkt der On- und Off-Strom in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur exponentiell ab. Durch die Arrhenius-Auftragung konnten die Aktivierungsenergien der verantwortlichen temperaturaktivierten Degradationsmechanismen bestimmt werden. Der Angriffspunkt der auftretenden Schädigung konnte schließlich auf die Kontaktfläche von Halbleiter und Isolator beschränkt werden.

Eine weitere Untersuchung dieses Effektes erfordert die Möglichkeit, die Schichtübergänge intensiver zu betrachten. So könnte man z.B. mittels eines kontaktlosen *Scanning-Potentiometer* Näheres über die Potentialverteilung im leitenden Kanal erfahren [51, 52].

Ebenfalls wurde die Einwirkung hoher Luftfeuchtigkeit auf die Bauteile untersucht. Dabei konnte während der reinen Lagerung keine zusätzliche Degradation durch Feuchte festgestellt werden. Im Ge-

gensatz dazu führte ein Betrieb unter der Einwirkung von Wasserdampf und Wasser zu einer Zerstörung der Bauteile. Es kommt dabei zum Eindringen von Wassermolekülen in die funktionellen Schichten und dadurch zu einem Kurzschluss, der zu einer Zerstörung der Bauteile führt.

Durch die Verwendung des untersuchten Isolators werden die Bauteile also nicht vor Wasserdampf aus der Umgebung geschützt. Somit sollte ein Ziel für zukünftige Arbeiten die Suche nach Isolatormaterialien sein, welche eine Barriere für Wasser darstellen.

Betrachtet man die vorliegenden Ergebnisse, so zeigt sich ein großes Potential in Bezug auf Stabilität und Lebensdauer bei den untersuchten polymerelektronischen Materialien und Bauteilen. Vor allem die lange Lebensdauer unter Umgebungsbedingungen ist sehr viel versprechend. Sie zeigt, dass bereits die derzeitige Stabilität der Ausgangsmaterialien für eine weitere Entwicklung der Polymerelektronik ausreicht. So kann nun mit komplexeren Schaltungen das elektrotechnische Potential dieser neuen Elektronik erforscht werden. Ebenfalls steht der Weg offen für die Erforschung kostengünstiger Herstellungsprozesse, die meist als Voraussetzung eine hohe Beständigkeit der Materialien fordern. Auch weiterhin ist die Materialforschung noch nicht abgeschlossen. Wie die Untersuchungen erkennen lassen, ist vor allem die Lichtbeständigkeit ein Punkt, an dem der Halbleiter optimiert werden kann. So ist mit den Ergebnissen gezeigt, dass die Polymerelektronik mit ihren Materialien auf einem aussichtsreichen Weg ist.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$, J.C.S. Chem. Comm. **474**, 578 (1977).
- [2] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface, Journal of Applied Physics **54**, 3255 (1983).
- [3] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film, Appl. Phys. Lett. **49**, 1210 (1986).
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (J. Wiley & Sons, New York, 1981).
- [5] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, Integrated, high-mobility polymer field-effect transistors driving polymer light-emitting diodes, Synthetic Metals **102**, 857 (1999).
- [6] A. Ullmann, J. Ficker, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, I. McCulloch, and M. Giles, High Performance Organic Field-Effect Transistors and Integrated Inverters in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (MRS, San Francisco, 2001), Bd. 665, S. C7.5.1 – C7.5.6.
- [7] A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart, and D. M. de Leeuw, Logic Gates Made from Polymer Transistors and Their Use in Ring Oscillators, Science **270**, 972 (1995).
- [8] G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, and D. M. de Leeuw, High-performance all-polymer integrated circuits, Appl. Phys. Lett. **77**, 1487 (2000).
- [9] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, and W. Clemens, Dynamic and lifetime measurements of polymer OFETs and integrated plastic circuits in *Proc. of the SPIE* (SPIE, San Diego, 2001), Bd. 4466, S. 95–102.
- [10] W. Fix, A. Ullmann, J. Ficker, and W. Clemens, Fast polymer integrated circuits, Appl. Phys. Lett. **81**, 1735 (2002).
- [11] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits, Science **290**, 2123 (2000).
- [12] A. Knobloch, A. Bernds, and W. Clemens, Printed Polymer Transistors in *Proc. Polytronic* (IEEE, Potsdam, 2001), Bd. 1, S. 84–90.

-
- [13] A. Manuelli, A. Knobloch, A. Bernds, and W. Clemens, Applicability of coating techniques for the production of organic field effect transistors in *Proc. Polytronic* (IEEE, Budapest, 2002), Bd. 1, S. 201–204.
- [14] A. Knobloch, *Mikroelektronikschaltungen aus gedruckten Polymeren*, Dissertation, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2003.
- [15] A. Knobloch, A. Manuelli, A. Bernds, and W. Clemens, Fully printed integrated circuits from solution processable polymers, *J. Appl. Phys.* **96**, 2286 (2004).
- [16] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Z. W. Xie, M. J. Deen, and S. Holdcroft, Reversible Charge Transfer Complexes Between Molecular Oxygen and Poly(3-alkylthiophene)s, *Adv. Mater.* **6**, 838 (1994).
- [17] Y. Ohmori, K. Muro, H. Takahashi, M. Uchida, T. Kawai, and K. Yoshino, Gas-Sensitive Schottky Gated Field Effect Transistors Utilizing Poly(3-alkylthiophene) Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1247 (1991).
- [18] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers, *Science* **280**, 1741 (1998).
- [19] G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene, and A. Yassar, All-organic field-effect transistors made of p-conjugated oligomers and polymeric insulators, *Synthetic Metals* **54**, 435 (1993).
- [20] G. Horowitz, Origin of the Ohmic Current in Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.* **8**, 177 (1996).
- [21] Z. Xie, M. S. A. Abdou, X. Lu, M. J. Deen, and S. Holdcroft, Electrical characteristics and photolytic tuning of poly(3-hexylthiophene) thin film metal-insulator-semiconductor field-effect transistors (MISFETs), *Can. J. Phys.* **70**, 1171 (1992).
- [22] D. M. Taylor, H. L. Gomes, A. E. Underhill, S. Edge, and P. I. Clemenson, Effect of oxygen on the electrical characteristics of field effect transistors formed from electrochemically deposited films of poly(3-methylthiophene), *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 2032 (1991).
- [23] P. Ostoja, S. Guerri, M. Impronata, P. Zabberoni, R. Danieli, S. Rossini, C. Taliani, and R. Zamboni, Instability in Electrical Performance of Organic Semiconductor Devices, *Adv. Mat. Opt. Elec.* **1**, 127 (1992).
- [24] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, and F. Garnier, The oligothiophene-based field-effect transistor: How it works and how to improve it, *J. Appl. Phys.* **67**, 528 (1990).
- [25] F. Mohammad, P. D. Calvert, and N. C. Billingham, FT-IR studies on thermal degradation of electrically conduction polymers, *Synthetic Metals* **66**, 33 (1994).

- [26] M. S. A. Abdou and S. Holdcroft, Solid-state photochemistry of pi-conjugated poly(3-alkylthiophenes), *Can. J. Chem.* **73**, 1893 (1995).
- [27] W. A. Schoonveld, J. B. Oostinga, J. Vrijmoeth, and T. M. Klapwijk, Charge trapping instabilities of sexithiophene Thin Film Transistors, *Synthetic Metals* **101**, 608 (1999).
- [28] S.-A. Chen and C.-S. Liao, Prediction of Charge Mobility and its Temperature Dependence in Neutral Poly(3-Hexylthiophene) from DielectricRelaxation Measurement, *Solid state commun.* **87**, 993 (1993).
- [29] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, and R. E. F. Einerhand, Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices, *Synthetic Metals* **87**, 53 (1997).
- [30] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, and W. Clemens, Stability of Polythiophene-Based Transistors and Circuits, *J. Appl. Phys.* **94**, 2638 (2003).
- [31] M. C. Gallazzi, L. Castellani, and G. Zerbi, Regiospecificity and Structural Properties of Polyalkylthiophenes, *Synthetic Metals* **41-43**, 495 (1991).
- [32] M. Rehahn, Elektrisch leitfähige Kunststoffe, *Chem. Unserer Zeit* **1**, 18 (2003).
- [33] H. Heil, T. Finnberg, N. von Malm, R. Schmechel, and H. von Seggern, The influence of mechanical rubbing on the field-effect mobility in polyhexylthiophene, *J. Appl. Phys.* **93**, 1636 (2003).
- [34] B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, R. W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H. E. Katz, and W. Li, Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors, *Nature* **403**, 521 (2000).
- [35] Z. Bao, Materials and fabrication needs fo low-cost organic transistor circuits, *Adv. Mater.* **12**, 227 (2000).
- [36] H. Rost, A. Bernds, W. Clemens, W. Fix, J. Ficker, A. Ullmann, S. R. Moreno, and I. McCulloch, All-Polymer Organic Fieldeffect-Transistors in *Proc. Mat. Week* (Werkstoff-Informationsges. mbH, Frankfurt, 2001).
- [37] S. J. Zilker, C. Detcheverry, E. Cantatore, and D. M. de Leeuw, Bias stress in organic thin-film transistors and logic gates, *Applied Physics Letters* **79**, 1124 (2001).
- [38] B. Hoppe, *Mikroelektronik 1*, 1. Aufl. (Vogel Buchverlag, Würzburg, 1997), Bd. 1.
- [39] U. Tietze and C. Schenk, *Halbleiterschaltungstechnik* (Springer Verlag, Berlin, 1999).
- [40] A. Ullmann, *Schnelle integrierte polymere Schaltungen*, Dissertation, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2003.

- [41] G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou, and A. El Kassmi, Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors, *J. Appl. Phys.* **85**, 3202 (1999).
- [42] C. E. Mortimer, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten*, 3. Aufl. (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980).
- [43] W. Nelson, *Accelerated Testing* (J. Wiley & Sons, New York, 1990).
- [44] D. S. Peck, Comprehensive Model for Humidity Testing Correlation, *Int. Rel. Phys.* 44 (1986).
- [45] H. Stöcker, *Taschenbuch der Physik*, 4. Aufl. (Verlag Harri Deutsch AG, Thun, 2000).
- [46] E. L. Frankevich, A. A. Lymarev, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengl, R. H. Baughman, and H.-H. Hörhold, Polaron-pair generation in poly(phenylene vinylenes), *Phys. Rev. B* **46**, 9320 (1992).
- [47] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, and W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden* (Springer-Verlag, Berlin, 1976).
- [48] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 6. Aufl. (Springer Verlag, Berlin, 2002).
- [49] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2. Aufl. (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [50] I. D. Parker, Y. Cao, and C. Y. Yang, Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* **85**, 2441 (1999).
- [51] L. Bürgi, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, Noncontact potentiometry of polymer field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2913 (2002).
- [52] L. Bürgi, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, Formation of the accumulation layer in polymer field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1482 (2003).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir beim Erstellen dieser Arbeit geholfen haben.

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Heinz von Seggern danken für die Annahme als Doktorand, für seine fachliche Unterstützung und für seine Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Er hat es verstanden, durch seine Anmerkungen das Thema auf den Punkt zu bringen und mich zu fordern.

Für die Begutachtung und das Interesse an dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn.

Mein Dank gilt der Siemens AG, CT MM1 „Innovative Electronics“, Herrn Prof. Dr. Herbert Schewe und im Besonderen Dr. Wolfgang Clemens für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können und seine andauernde wohlwollende Unterstützung. Für viele fruchtbare fachliche Diskussionen danke ich Dr. Walter Fix und Dr. Henning Rost.

Ebenfalls für ihre fachliche und organisatorische Unterstützung möchte ich Dr. Roland Schmechel und Holger Heil danken.

Meinen Kollegen und Mitdoktoranden Dr. Andreas Ullmann, Dr. Alexander Knobloch, Dietmar Zipperer, Robert Blache, Alessandro Manuelli danke ich für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft. Jasmin Strowik möchte ich für die Hilfe bei der Herstellung der Proben danken.

Schließlich möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mir immer eine große Unterstützung gewesen ist. Im Besonderen gilt mein Dank meiner Freundin Annette, die mich stets moralisch unterstützt und aufgebaut hat.

Lebenslauf

von: Jürgen Ficker
geboren am: 6. März 1971
in: Schwäbisch Gmünd

Schulbildung

1991 Allgemeine Hochschulreife am Technischen Gymnasium in Schwäbisch Gmünd

Zivildienst

1991–1993 Rettungsdienst beim DRK in Schwäbisch Gmünd

Studium

1993–1999 Studium der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in Erlangen

1995–1996 Auslandssemester in York/England

Ende 1999 Abschluss als Dipl.-Phys. Univ. mit der Diplomarbeit: „Quantenrauschunterdrückung mittels eines asymmetrischen Faser-Sagnac-Interferometers“

Promotion

2000–2004 Promotion unter der Betreuung von Prof. Dr. H. von Seggern, TU Darmstadt, ausgeführt bei der Siemens AG, CT MM1, Erlangen

Erlangen, 1. März 2004

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe.

Erlangen, 1. März 2004

Jürgen Ficker